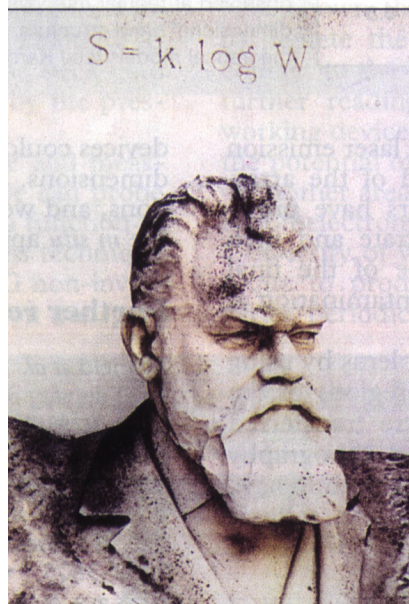


PHYSIQUE STATISTIQUE I

par

André-Marie TREMBLAY

Ph.D., Professeur Titulaire



UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté des sciences

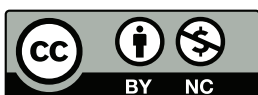
Département de physique

(2^e édition, juin 2021)

Ce **manuel électronique** fut utilisé dans le cadre du cours PHQ340 (Physique statistique) à l'Université de Sherbrooke, depuis 1995. Il fait partie d'une collection de manuels électroniques diffusés par des professeurs du département de physique de l'Université de Sherbrooke. Il a été revisité pour une diffusion sous licence libre en collaboration avec la fabriqueREL. Il est diffusé sous licence *Creative Commons* dans sa version BY-NC, sauf indications contraires.

Cette **deuxième édition** a été mise à jour et augmentée à partir de la [première édition](#).

L'auteur, André-Marie Tremblay, est professeur titulaire à l'Université de Sherbrooke et membre de l'Académie des sciences de la Société royale du Canada. C'est dans un esprit de partage et de collaboration qu'il a décidé de partager cette ressource éducative libre. La liste de ses publications est disponible sur [Google Scholar](#).



Sauf indications contraires, le contenu de ce manuel électronique est disponible en vertu des termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'utilisation commerciale 4.0 International](#).

Vous êtes encouragé à :

Partager – copier, distribuer et communiquer le matériel par tous moyens et sous tous formats.

Adapter – remixer, transformer et créer à partir du matériel.

Selon les conditions suivantes :

Paternité – Vous devez citer le nom de l'auteur original.

Pas d'utilisation commerciale – Vous n'avez pas le droit d'utiliser le matériel à des fins commerciales.

Figures non conformes à la licence CC-BY-NC :

La figure suivante est reproduite avec permission, mais n'est pas sujette à la licence CC-BY-NC. Il est de la responsabilité du prochain utilisateur d'effectuer les démarches nécessaires auprès du détenteur des droits pour obtenir les permissions :

Fig. 7.2 page 378.

Tous droits réservés pour cette figure.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 La place de la physique statistique dans le baccalauréat de physique et dans la physique	1
2 Bases de la physique	2
3 La physique statistique par rapport à la physique en général	3
3.1 Friction, chaleur.. pourquoi la physique statistique	3
3.2 La base de la physique statistique, sa relation à la mécanique quantique et aux statistiques	4
3.3 La physique statistique a sa constante fondamentale, ses notions fondamentales.	4
4 Une remarque «hors d'ordre» sur les unités*.	6
5 Les «applications» de la physique statistique	7
6 Un bref aperçu du cours de physique statistique	9
7 Une brève histoire de la physique statistique et de la thermodynamique	9
1 Introduction aux méthodes statistiques	13
1.1 Un peu d'histoire : statistiques en mathématiques et en sciences.	13
1.2 Notions de base en théorie des probabilités.	14
1.2.1 Les probabilités à priori sont définies pour des ensembles statistiques . . .	14
1.2.2 Probabilité d'événements plus complexes : ET et OU (lois de composition) .	16
1.2.3 Valeur moyenne et écart type caractérisent grossièrement une distribution de probabilité	17
1.3 Analyse combinatoire	20
1.3.1 Permutations, arrangements et combinaisons pour compter les façons différentes d'obtenir un résultat.	20
1.3.2 Binôme de Newton, un théorème pour établir les propriétés de la distribution binomiale	23
1.4 Exemples de distributions de probabilité.	24
1.4.1 La marche aléatoire : distribution de probabilité binomiale	24
1.4.2 Distribution de probabilité gaussienne comme cas particulier de la binomiale.	28
1.4.3 Limite du continu et distribution de probabilité gaussienne	34
1.4.4 Fonction génératrice des moments pour la gaussienne	36
1.5 Changements de variables pour les distributions de probabilité continues	40
1.6 Discussion générale de la marche aléatoire et illustration de loi des grands nombres	45
1.6.1 Distribution de probabilité pour plusieurs variables	47
1.6.2 Discussion générale des valeurs moyennes pour la marche aléatoire	48
1.6.3 Théorème central limite (preuve élémentaire)	51
1.7 Formule de Stirling*.	52
1.8 Fonction génératrice des moments ou des cumulants*.	54

1.9	Théorème de la limite centrale*	55
1.10	Chi carré et estimé de l'écart type*	58
1.11	Résultats importants du chapitre	60
1.12	Problèmes	64
2	Description statistique des systèmes physiques	75
2.1	Description statistique et postulat de base	76
2.1.1	L'état <i>microscopique</i> d'un système est décrit par des nombres quantiques et dans le cas classique par un point dans l'espace de phases	76
2.1.2	L'état <i>macroscopique</i> est spécifié par des contraintes externes et des quantités conservées	78
2.1.3	À l'équilibre thermodynamique les propriétés d'un système ne dépendent ni du temps ni de la façon dont l'équilibre a été atteint	78
2.1.4	Dans l'ensemble statistique microcanonique, l'énergie totale est spécifiée	80
2.1.5	Postulat de base pour l'ensemble microcanonique, tous les états microscopiques sont équiprobables.	81
2.1.6	Le postulat de base permet de calculer les probabilités pour les variables macroscopiques	82
2.1.7	Le nombre d'états microscopiques accessibles pour les systèmes macroscopiques augmente comme une puissance énorme de l'énergie	84
2.1.8	La dépendance en puissance du nombre de degrés de liberté f des quantités physiques est importante et peut être trouvée facilement	88
2.2	Un peu d'histoire sur l'irréversibilité et l'ergodicité	89
2.3	Les systèmes macroscopiques peuvent interagir l'un avec l'autre.	90
2.3.1	Les interactions thermiques se font de façon aléatoire et à l'échelle microscopique	91
2.3.2	Les interactions mécaniques impliquent le changement d'une coordonnée macroscopique	92
2.3.3	On peut passer d'un état macroscopique à l'autre de plusieurs façons par des interactions mécaniques et thermiques combinées	95
2.3.4	Dans un processus quasi-statique on peut supposer l'équilibre thermodynamique à chaque étape	96
2.3.5	Différentielles exactes et inexactes*	100
2.3.6	Une fonction d'état caractérise l'équilibre thermodynamique indépendamment de la façon d'y arriver. L'entropie est une fonction d'état.	101
2.4	Un peu d'histoire. Conversion de l'énergie interne en travail ou en chaleur. «Équivalence» entre travail et chaleur.	104
2.5	Résultats importants du chapitre	105
2.6	Problèmes	107
3	Lois de la thermodynamique	111
3.1	Irréversibilité et l'atteinte de l'équilibre	111
3.1.1	Lorsqu'on relâche des contraintes il y a augmentation du nombre d'états accessibles	111
3.1.2	Lorsqu'une contrainte est relâchée, il y a augmentation du nombre d'états accessibles et le processus est irréversible	113

3.2	Interactions thermiques et équilibre thermique	116
3.2.1	Entre systèmes à l'équilibre interagissant thermiquement, la répartition d'énergie la plus probable égalise $\partial \ln \Omega(E)/\partial E$	117
3.2.2	Valeur la plus probable, valeur moyenne et valeur à l'équilibre sont identiques dans un système macroscopique.	119
3.2.3	À l'équilibre, la probabilité maximale pour un système macroscopique est celle où les températures absolues sont égales.	120
3.2.4	L'entropie est donnée par $S(E) \equiv k_B \ln \Omega(E)$ et la probabilité d'un état macroscopique se calcule à partir de l'exponentielle de entropie.	121
3.2.5	L'entropie totale et l'entropie de l'état macroscopique le plus probable sont essentiellement identiques	124
3.2.6	Lors d'un contact thermique, l'énergie est conservée mais l'entropie augmente si les températures sont différentes.	126
3.2.7	Zéroisième loi de la thermodynamique, thermomètre et mesure de la température : premier aperçu	126
3.2.8	Résumé des propriétés de la température absolue	128
3.2.9	Un réservoir de chaleur est tellement grand par rapport au système d'intérêt avec lequel il est en contact que lors d'un contact thermique, $\Delta S' = Q'/T'$	132
3.2.10	La distribution de probabilité pour les variables macroscopiques est d'autant plus étroite, relativement à la moyenne, que le système est grand	133
3.3	Interactions quelconques et équilibre général	135
3.3.1	Lorsqu'on modifie un paramètre externe x_α à énergie interne constante, le changement du nombre d'états microscopiques accessibles est relié à la force généralisée	136
3.3.2	À l'équilibre thermique et mécanique, la température et la pression s'égalisent	140
3.3.3	Lorsque des systèmes macroscopiques peuvent échanger des particules, le potentiel chimique s'égalise	141
3.3.4	Dans un processus quasi-statique infinitésimal, $d\bar{E} = dQ - dW$ avec $dQ = T dS$	142
3.3.5	Résumé des propriétés générales de l'entropie	143
3.4	Résultats fondamentaux : lois de la thermodynamique et relations statistiques.	147
3.4.1	Les lois de la thermodynamique résument ce que nous avons vu jusqu'à maintenant	148
3.4.2	L'entropie se calcule à partir de la connaissance des états microscopiques, mais elle peut aussi être mesurée, permettant ensuite de trouver les probabilités d'états macroscopiques	149
3.5	Calcul statistique de quantités thermodynamiques	150
3.5.1	On peut calculer l'entropie pour les gaz parfaits et en déduire $E = \frac{3N}{2} k_B T$ et $p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T$	150
3.5.2	Un outil très utile : L'analyse dimensionnelle	153
3.5.3	Dans le cas quantique sans interaction, on peut obtenir la probabilité d'occupation d'un état. Il s'agit de la distribution de Fermi-Dirac pour les fermions, et de Bose-Einstein pour les bosons. On retrouve Maxwell-Boltzmann dans le cas classique.*	153

3.6	Un peu d'histoire	157
3.6.1	Les fils de la révolution	157
3.6.2	L'édifice thermodynamique	158
3.6.3	Carnot ou Joule	159
3.6.4	Clausius «y regarde de plus près»	159
3.6.5	L'entropie	159
3.6.6	Le genre de mouvement que nous appelons chaleur	160
3.7	Résultats importants du chapitre	161
3.8	Problèmes	167
4	Paramètres thermodynamiques et machines thermiques	173
4.1	Travail, chaleur et température.	174
4.1.1	On peut mesurer l'énergie interne par rapport à une référence en effectuant du travail	174
4.1.2	On peut déduire la chaleur absorbée par un système à l'aide de la connaissance de l'énergie interne initiale, finale et du travail fait dans le processus	177
4.1.3	On peut établir une échelle de température absolue à partir de relations microscopiques ou macroscopiques	179
4.1.4	La capacité calorifique ou la chaleur spécifique sont des propriétés macroscopiques mesurables qui caractérisent la chaleur absorbée par un système en contact thermique lorsque la température absolue est modifiée	187
4.2	Entropie	189
4.2.1	À partir de la capacité calorifique, on peut calculer le changement d'entropie lors du passage d'un état macroscopique à l'autre. On introduit aussi la notion de transfert de chaleur réversible.	190
4.2.2	Comme l'entropie tend vers une constante indépendante des paramètres externes à $T = 0$, on en déduit entre autres que la chaleur spécifique s'annule à $T = 0$. Comme l'entropie est maximale à l'équilibre, la chaleur spécifique est positive.	192
4.3	Paramètres intrinsèquement intensifs	198
4.4	Les machines thermiques	199
4.4.1	Un peu d'histoire : les machines à feu	200
4.4.2	Un peu d'histoire : Carnot	203
4.4.3	Un moteur thermique nécessite deux réservoirs de températures différentes. L'augmentation de l'entropie impose une efficacité maximale	206
4.4.4	Le raisonnement de Carnot sur le mouvement perpétuel et les extensions de Kelvin et Clausius qui mènent, à partir de raisonnements macroscopiques, à la notion d'entropie	210
4.4.5	Le cycle de Carnot fonctionne entre deux isothermes et deux adiabatiques et a l'efficacité thermodynamique maximale	212
4.4.6	Comment peut-on «pomper» de la chaleur de l'extérieur l'hiver? Les réfrigérateurs sont des moteurs thermiques fonctionnant à l'envers et ils sont aussi contraints par la loi d'augmentation de l'entropie	216
4.5	Résultats importants du chapitre	219
4.6	Problèmes	221

5	Applications de la thermodynamique	227
5.1	Équations de base et changements de variables	228
5.1.1	Notre loi de base est $TdS = dE + pdV - \mu dN$	228
5.1.2	Parce que l'entropie est une fonction concave, on peut faire des changements de variables arbitraires et utiliser autre chose que les variables mécaniques E, V, N pour décrire un système macroscopique. Par exemple, à N constant, $TdS(p, T) = dE(p, T) + pdV(p, T)$	229
5.1.3	Deux identités pour les dérivées partielles de fonctions de deux variables.	233
5.2	Propriétés des gaz parfaits	234
5.2.1	L'égalité des dérivées croisées permet de prouver que pour un gaz parfait, $(\partial E / \partial V)_T = 0$	235
5.2.2	L'équation d'état du gaz parfait et la thermodynamique permettent de montrer que $c_p = c_v + R$	237
5.2.3	À partir du calcul microscopique de l'entropie d'un gaz parfait, on peut en déduire les chaleurs spécifiques.	239
5.2.4	La thermodynamique seule permet aussi de calculer l'entropie du gaz parfait	240
5.2.5	Dans une dilatation ou une compression adiabatique, les changements de pression et volume sont reliés par $pV^\gamma = \text{cst}$ pour garder l'entropie constante	241
5.3	Potentiels thermodynamiques et relations de Maxwell.	244
5.3.1	Pour l'énergie interne, $dE = TdS - pdV$. On dit donc que les variables naturelles sont S et V . ²	244
5.3.2	Pour l'enthalpie $H \equiv E + pV$ on trouve $dH = TdS + Vdp$ donc les variables naturelles sont S et p	245
5.3.3	Pour l'énergie libre de Helmholtz $F = E - TS$, on trouve $dF = -SdT - pdV$, donc les variables naturelles sont T et V	246
5.3.4	Pour l'énergie libre de Gibbs $G = E - TS + pV$ on trouve $dG = -SdT + Vdp$, donc les variables naturelles sont T et p	247
5.3.5	(T, S) et (p, V) sont des variables thermodynamiques conjuguées. Et comment mémoriser les relations de Maxwell	248
5.3.6	Pourquoi les appelle-t-on potentiels thermodynamiques? [*]	250
5.3.7	On passe d'un potentiel thermodynamique à l'autre par une transformation de Legendre	255
5.3.8	Propriétés de convexité des potentiels thermodynamiques, stabilité et principe de Le Châtelier [*]	261
5.3.9	Selon le potentiel thermodynamique choisi, il peut être maximum ou minimum en fonction des variables macroscopiques ou microscopiques.	265
5.3.10	Lorsqu'on a un processus qui va dans une seule direction plutôt qu'un cycle, le travail est maximal lorsqu'il est fait de façon réversible	266
5.4	Relations thermodynamiques pour une substance homogène quelconque	267
5.4.1	Sachant l'équation d'état $p(T, V)$ ainsi que $C_V(T, V_1)$ pour un volume V_1 , on peut obtenir l'entropie et énergie interne, donc $F(T, V)$ et toute la thermodynamique	267
5.4.2	Préliminaires mathématiques sur les jacobiens ^{*4}	269
5.4.3	Sachant l'équation d'état $p(T, V)$ et $C_V(T, V)$ on peut obtenir $C_p(T, V)$	270

2. Reif, p. 161

4. Landau et Lifchitz, *op. cit.* p.67

5.5	Refroidissement des gaz : détente libre et étranglement	274
5.5.1	La température peut changer dans une détente libre si le gaz n'est pas parfait	274
5.5.2	L'effet Joule-Thomson est un exemple de processus à enthalpie constante. On l'utilise en pratique pour refroidir les gaz	275
5.5.3	On peut retracer l'origine microscopique du refroidissement aux interac- tions entre molécules.	278
5.6	Troisième loi et relations de Maxwell	280
5.7	Et le nombre de particules?	282
5.7.1	L'extensivité permet de trouver l'entropie du gaz parfait en tenant compte du nombre de particules et de résoudre le paradoxe de Gibbs	282
5.7.2	Même si nous avons surtout travaillé à N constant, l'extensivité nous permet de trouver ce qui se passe lorsque ce n'est pas le cas. Les relations de Gibbs- Duhem sont un exemple	284
5.7.3	Potentiels thermodynamiques <i>ad nauseam</i>	286
5.8	Résultats importants du chapitre	287
5.9	Problèmes	291
6	Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique	305
6.1	Ensembles représentatifs de diverses situations physiques	306
6.1.1	Dans l'ensemble microcanonique l'énergie est constante	306
6.1.2	L'ensemble canonique décrit un système en contact avec un réservoir de chaleur. Dans ce cas, la température plutôt que l'énergie est une variable plus naturelle	307
6.1.3	Exemples de calculs de probabilité dans l'ensemble canonique qui sont beaucoup plus simples que dans l'ensemble microcanonique	309
6.1.4	L'ensemble grand canonique décrit un système en contact avec un réservoir de chaleur <i>et</i> de particules.	311
6.2	Calculs dans les ensembles canoniques et grand-canonique et connexion avec la thermodynamique	312
6.2.1	Calculs de valeurs moyennes dans l'ensemble canonique : la fonction de par- tition	312
6.2.2	Calculs de valeurs moyennes dans l'ensemble grand canonique : la grande fonction de partition	315
6.2.3	La fonction de partition pour N systèmes indépendants est le produit des fonctions de partition. On revoit l'extensivité.	316
6.2.4	La connexion entre la fonction de partition et la thermodynamique est don- née par $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$	318
6.2.5	La connexion entre la grande fonction de partition et la thermodynamique est donnée par $J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$	320
6.2.6	Les trucs de calcul dans l'ensemble canonique sont une autre version de ce qui relie les quantités physiques aux dérivées de $F(T, V)$	321
6.2.7	Les trucs de calcul dans l'ensemble grand canonique sont une autre version de ce qui relie les quantités physiques aux dérivées de $J(T, V, \mu)$	322
6.2.8	Les valeurs moyennes sont identiques dans les ensembles canonique et mi- crocanonique mais les fluctuations de valeurs moyennes globales (pas lo- cales) peuvent différer	323

6.3	Les ensembles peuvent se déduire du principe d'entropie maximale	324
6.3.1	Une méthode empirique pour déduire une distribution de probabilité . . .	325
6.3.2	Les ensembles statistiques peuvent s'obtenir de la méthode d'entropie maximale	329
6.3.3	La méthode d'entropie maximale permet de trouver les distributions de probabilité qui satisfont toutes les contraintes connues sans introduire de corrélations qui ne sont pas justifiées par les contraintes	330
6.3.4	L'entropie statistique a des propriétés caractéristiques intéressantes	333
6.4	Lien avec la théorie de l'information*	334
6.5	Entropie dans l'ensemble canonique ou grand canonique	335
6.6	Une autre transformée de Legendre du point de vue de la physique statistique* . .	339
6.7	Résultats importants du chapitre	340
6.8	Problèmes	343
7	Applications simples des ensembles canonique et grand canonique	347
7.1	Approche générale	348
7.2	Le gaz parfait	351
7.2.1	Calcul de la fonction de partition	351
7.2.2	Propriétés thermodynamiques : à l'aide de $F(T, V)$ on retrouve les résultats connus pour pression, énergie interne et la loi de <i>Sackur-Tetrode</i> pour l'entropie.	354
7.2.3	Si on ne tient pas compte correctement du nombre de particules et de leur indiscernabilité, l'entropie semble diminuer lorsqu'on sépare un système à l'équilibre en deux. C'est le paradoxe de Gibbs	356
7.2.4	La limite classique pour un gaz parfait est valable lorsque la longueur thermique de de Broglie est plus petite que la séparation entre les molécules . .	358
7.3	Le théorème d'équipartition	361
7.3.1	Preuve du théorème d'équipartition	362
7.3.2	Applications simples du théorème d'équipartition.	363
7.3.3	Le résultat du théorème d'équipartition pour l'oscillateur harmonique est un cas particulier qu'on peut obtenir à partir du calcul quantique exact. . . .	364
7.3.4	Mouvement Brownien et une brève histoire de la vérification de la théorie atomique à l'aide de ce phénomène	369
7.4	Un cas quantique : modèle d'Einstein pour la chaleur spécifique	372
7.5	Paramagnétisme	375
7.6	Exemple : hémoglobine et transport d'oxygène	383
7.7	Théorie cinétique des gaz dilués à l'équilibre	387
7.7.1	Un peu d'histoire : Maxwell et la théorie cinétique des gaz.	387
7.7.2	Distribution des vitesses de Maxwell	389
7.7.3	Autres distributions de vitesses et valeurs moyennes	391
7.7.4	Nombre de molécules frappant une surface	394
7.7.5	Effusion.	397
7.7.6	Pression et transfert de quantité de mouvement	398
7.8	Résultats importants du chapitre (moins théorie cinétique).	400
7.9	Problèmes	403

8	Un bref résumé	407
8.1	L'objet de la thermodynamique	407
8.2	Lois de la thermodynamique	408
8.3	Conséquences macroscopiques des lois de la thermodynamique*	409
8.3.1	Machines thermiques	409
8.3.2	Existence des fonctions énergie et entropie pour le gaz parfait	411
8.4	Potentiels thermodynamiques*	413
8.5	Intermède probabiliste	416
8.5.1	Notions élémentaires.	416
8.5.2	Analyse combinatoire	417
8.5.3	Exemples simples de distributions de probabilité	417
8.6	Physique statistique.	418
8.6.1	Préambule : États microscopiques et macroscopiques	418
8.6.2	Ensemble microcanonique et équilibre thermodynamique	418
8.6.3	Postulat de base.	419
8.6.4	Changements quasi-statiques et connexion avec la thermodynamique	421
8.6.5	Calcul des fluctuations	421
8.6.6	Calculs à partir de modèles microscopiques dans l'ensemble microcano- nique.	422
8.6.7	Ensemble canonique*	424
8.6.8	Ensemble grand canonique*	426
8.7	Les objectifs du cours et comment ils ont été atteints	428

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans cette brève introduction, nous présenterons

- La place de la physique statistique dans le baccalauréat de physique et dans la physique
- La place de la physique statistique dans la physique en général
- Un aperçu des «applications» de la physique statistique
- Un aperçu du cours de physique statistique
- Une brève histoire de la physique statistique et de la thermodynamique

1 La place de la physique statistique dans le baccalauréat de physique et dans la physique

La mécanique statistique (ou physique statistique, c'est la même chose) constitue avec la mécanique quantique et la relativité l'un des piliers de la physique moderne. Elle a pour but d'expliquer le comportement de systèmes macroscopiques (incluant un très grand nombre de particules) à partir de leurs propriétés microscopiques. C'est de façon générale la mécanique quantique qui décrit les propriétés et l'évolution des systèmes physiques à l'échelle microscopique. La mécanique statistique est donc construite sur cette description quantique. Il est important de percevoir d'emblée la physique statistique comme une théorie fondamentale, et non pas comme une simple tentative de justifier *a posteriori* la thermodynamique. La démarche consiste donc à présenter la mécanique statistique élémentaire et à expliquer son articulation avec la thermodynamique et la théorie cinétique pour en dégager un point de vue unifié et moderne. La physique statistique permet ainsi de comprendre des phénomènes que les autres branches ne peuvent expliquer en raison d'une approche déterministe. Des applications concrètes peuvent être trouvées dans tous les domaines de la physique : physique des solides, électromagnétisme, astrophysique, cosmologie, superfluides, etc. Les deux cours de physique statistique sont obligatoires pour tous les étudiants.

Les lois de la physique statistique sont-elles aussi fondamentales que celles de la mécanique ou de l'électrodynamique? Oui. Elles ne peuvent pas être «déduites» de la mécanique ou de l'électrodynamique. «More is different», en français «plus, c'est différent». C'est le titre d'un article de P.W. Anderson paru dans *Science*, **177**, 393 (1972). En présence d'un grand nombre de particules, de nouvelles notions comme l'entropie, l'irréversibilité, la symétrie brisée et bien d'autres notions émergent. Ces notions ne peuvent pas en général être «déduites». Soit qu'elles doivent être posées comme des postulats, ou soit que d'autres postulats équivalents doivent être posés. La biologie a aussi ses lois et l'objectif de les déduire entièrement de la physique est irréalisable. Quel est le minimum de lois qu'on doit postuler pour déduire toute la biologie? La réponse à cette question n'est évidemment pas connue. Dans le cas de la physique statistique, très peu de lois fondamentales, ou disons de postulats, sont nécessaires pour aller assez loin, comme nous le verrons dans ce cours.

Introduction générale

La figure (1) donne une version schématique de la position de la physique statistique dans le baccalauréat de physique :

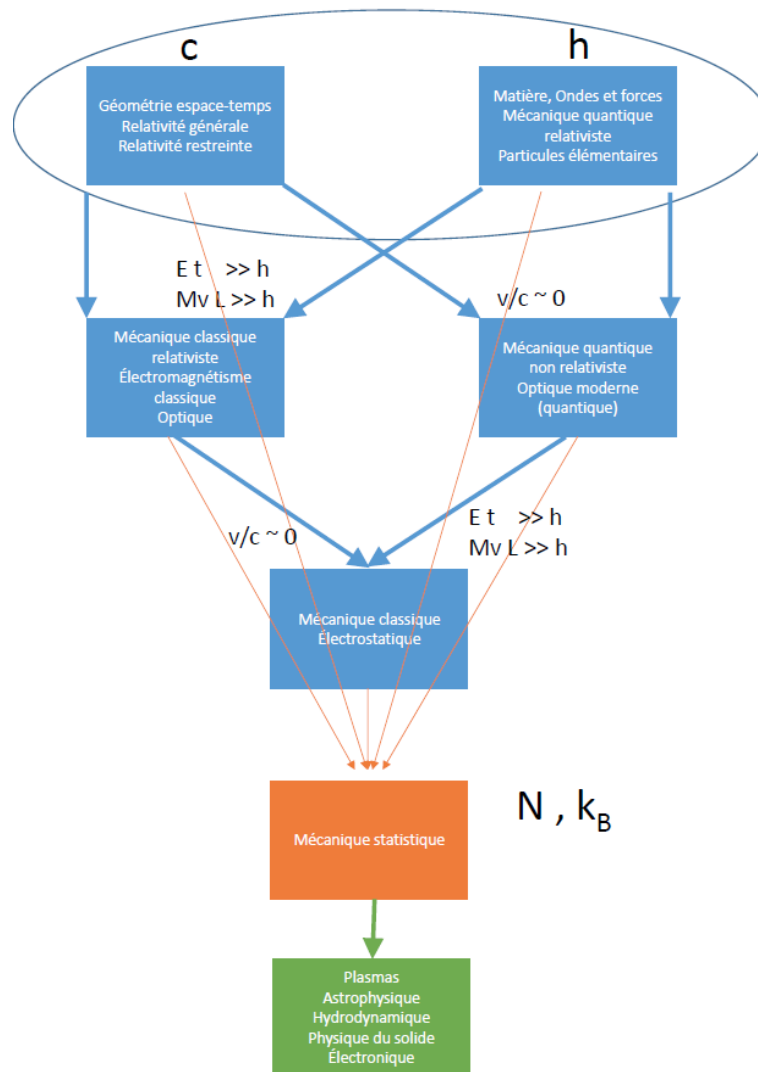


FIGURE 1

2 Bases de la physique

À la base de la physique, on retrouve donc

- Une théorie de l'espace-temps : la relativité (qui englobe la théorie de la gravitation lorsqu'on parle de relativité générale).

Une constante physique joue un rôle fondamental en relativité

$$c$$

(0.1)

la vitesse de la lumière. C'est en posant qu'elle est indépendante du système de référence que l'on dérive la relativité. Lorsque, dans un problème physique, les vitesses sont faibles par rapport à c , alors on retrouve l'invariance galiléenne.

- Une théorie du comportement de la matière dans cet espace-temps : la mécanique quantique. C'est la mécanique quantique qui explique le comportement des particules à l'échelle la plus microscopique. Évidemment, toute la structure et la richesse de l'univers vient du fait que ces particules interagissent entre elles pour former d'autres entités. La mécanique quantique décrit aussi les interactions entre les particules. Ces interactions entre les particules sont de trois types (mis à part la gravité) : l'électromagnétisme, les forces faibles et les forces fortes. Ces deux dernières se manifestent surtout au niveau du noyau et des particules élémentaires. Aujourd'hui, on peut décrire ces trois interactions élémentaires dans un schéma unifié comme trois manifestations différentes de la même force.

Il semble normal que si les atomes existent, il est normal qu'ils obéissent à des lois différentes de celles auxquelles nous sommes habituées, qui sont elles aussi émergentes. Si les atomes n'étaient que des morceaux plus petits de matière, on se poserait la question de quoi sont-ils faits. En d'autres mots, il faut qu'il y ait une notion absolue de petitesse. Ce qu'il y a de plus petit ce n'est pas une taille, mais bien une autre quantité, décrite une autre constante physique fondamentale, et cette quantité a les unités de l'action (temps \times énergie, ou quantité de mouvement \times longueur). Elle décrit le «quantum d'action» et s'appelle la «constante de Planck»

$$h$$

(0.2)

Lorsqu'on s'intéresse à des problèmes où «l'action» est grande par rapport au quantum d'action, on retrouve la mécanique classique (relativiste ou non selon la valeur des vitesses par rapport à c). L'électromagnétisme (ou électrodynamique) peut être considéré dans la limite «classique» ou «quantique» mais demeure fondamentalement un phénomène relativiste. (Après tout, c est la vitesse de la lumière, une quantité fondamentalement électrodynamique!)

3 La physique statistique par rapport à la physique en général

3.1 Friction, chaleur.. pourquoi la physique statistique

À notre échelle, et dans presque tous les cas pratiques, la matière qui nous entoure se présente rarement une seule particule à la fois! Bien sûr, si on s'intéresse au déplacement d'une rondelle de hockey, ou au déplacement de la lune ou d'un vaisseau spatial, on peut se contenter d'utiliser le théorème du centre de masse et la théorie des corps rigides en mécanique classique. Cette dernière vous sera présentée en détails dans le cours PHQ 414. Cependant, nous savons tous qu'il y a un type de phénomènes qui se présente à l'échelle macroscopique qui est à priori très différent de ce qu'on peut décrire par la mécanique classique, le phénomène de la *chaleur*. Celui-ci est intimement relié aussi à ce qu'on considère comme un embêtement dans les cours de mécanique classique : la

friction. C'est en présence de friction que les lois de Newton perdent leur invariance sous inversion du temps. C'est en présence de friction et de «dissipation de chaleur» que l'on rencontre pour la première fois en mécanique un phénomène «irréversible». Qu'est ce que la chaleur, qu'est-ce que la température? Ce sont des concepts qui n'ont de sens que lorsqu'on considère un nombre très très grand de particules en interaction. Plus, c'est différent!

3.2 La base de la physique statistique, sa relation à la mécanique quantique et aux statistiques

La physique statistique se base sur les lois de la relativité et de la mécanique quantique décrites plus haut pour expliquer les comportements collectifs des assemblages de particules dans la limite où le nombre de ces particules tend vers l'infini. Mais ces lois ne suffisent pas. La physique statistique donc :

a) Utilise les lois fondamentales de la nature comme la mécanique quantique. En fait, comme nous le verrons, si on essaie de construire la physique statistique à partir des lois de la mécanique classique seulement, on arrive à de nombreuses contradictions. La physique statistique a été une des premières disciplines, après la chimie, à suggérer l'existence des atomes et des molécules. C'est aussi pour résoudre un problème de physique statistique, soit celui du corps noir, que Planck a postulé sa fameuse constante. Nous verrons que la mécanique quantique se manifeste à notre échelle macroscopique de façon frappante par le biais de la physique statistique.

b) Comme son nom l'indique, la physique statistique utilise des notions de probabilité, ou de statistiques, pour expliquer le comportement de grands nombres de particules. Plus les nombres sont grands, plus la théorie des probabilités a un sens. C'est un des nombreux résultats que nous discuterons au début du cours dans le contexte de notre étude des probabilités. Avec environ 10^{22} particules dans un gramme de matière, la physique statistique est certainement un des endroits où il est le plus sensé d'utiliser les statistiques! (Les sondages ne questionnent qu'un millier de personnes en général!). Dans la plupart des autres domaines où l'on utilise les statistiques, les nombres sont beaucoup plus petits et les méthodes utilisées sont plus sophistiquées que celles que nous discuterons ici. C'est tout un pan important du domaine des statistiques que nous devons laisser de côté, celui de «l'inférence statistique»

La démarche probabiliste est d'autant plus nécessaire que les systèmes mécaniques à plusieurs particules ont des évolutions temporelles qui dépendent énormément des conditions aux limites. Leur comportement macroscopique est probabiliste pour des raisons fondamentales. Il est à noter que le type de comportement probabiliste décrit par la mécanique quantique est d'une autre nature que le comportement probabiliste auquel on fait habituellement référence. En mécanique quantique il est impossible, même en principe, de décrire certains phénomènes autrement que par des probabilités.

3.3 La physique statistique a sa constante fondamentale, ses notions fondamentales.

Il est très important de réaliser que la physique statistique nous forcera à introduire des concepts *qualitativement* nouveaux, propres aux comportements collectifs des assemblages de particules. Par exemple, la physique statistique a elle aussi sa constante fondamentale

$$k_B$$

(0.3)

3. La physique statistique par rapport à la physique en général

la constante de Boltzmann, qui permet de relier température absolue et énergie par degré de liberté : $E \sim k_B T$ donnant ainsi une relation entre une quantité «mécanique» (énergie) et la température absolue. Cette constante fondamentale n'a aucun sens pour une seule particule. Elle n'est définie que dans la limite de la physique statistique, soit la limite des grands nombres de particules. La physique statistique a elle aussi ses lois fondamentales et ses concepts : température absolue, entropie, enthalpie, énergie libre, pression, potentiel chimique, phase (eau-glace), fonction de partition.....

La physique statistique est à la base de la «thermodynamique» une théorie qui a été formulée *avant* la physique statistique sur des bases purement phénoménologiques. Cette «thermodynamique» décrit les phénomènes de la chaleur de façon *complètement générale*. On verra qu'à partir seulement de la conservation de l'énergie, de la structure quantique de la matière et d'un postulat probabiliste, on peut tirer des relations très générales entre des propriétés apparemment indépendantes de la substance : par exemple, la thermodynamique peut expliquer le fait que plus d'énergie soit nécessaire pour augmenter la température d'un corps d'un degré lorsque la pression est maintenue constante que lorsque le volume est maintenu constant. La thermodynamique se résume en trois *lois fondamentales* ou de façon équivalente *en trois principes fondamentaux*.

On peut formuler en termes simples, compréhensibles pas tous, les résultats des théories fondamentales de la physique. Après tout, la physique décrit le monde. Par exemple, pour la relativité, on peut dire qu'il existe une vitesse maximale, au-delà de laquelle on ne peut pas aller. Ce fut motivé par la lumière, mais cela s'applique à tout. Pour la mécanique quantique, on peut dire qu'à une échelle suffisamment petite, on ne peut plus parler de la trajectoire d'une particule. Cela a été motivé par le photon, mais cela s'applique à toutes les particules, à toute la matière. De la même façon, on peut énoncer simplement les lois de la thermodynamique, même si leur sens profond ne sera pas clair avant que nous ayons introduit plusieurs autres notions et définitions :

1. Le changement d'énergie dans un processus macroscopique est égal à la chaleur absorbée par le système, moins le travail mécanique fait par celui-ci. En fait ceci n'est rien d'autre que la loi de conservation de l'énergie. Elle date du milieu du 19^{ème} siècle et des découvertes en thermodynamique, pas de Newton. L'énergie est facile à «cacher» lorsqu'elle est sous forme de chaleur.
2. Il est impossible de construire une machine qui transforme la chaleur en travail mécanique sans autre effet sur l'environnement (ou bien : Si deux systèmes à température différente sont mis en contact, la chaleur va toujours du système à température plus élevée au système à température plus basse et jamais l'inverse).
3. Il est impossible d'atteindre le zéro absolu. En d'autres mots, plus accessibles, il existe une température minimale, en dessous de laquelle il est impossible de descendre.

La physique statistique va plus loin que la thermodynamique. Elle permet entre autres de calculer non seulement les valeurs moyennes d'observables, mais aussi les fluctuations. Lorsqu'elle est utilisée pour comprendre le comportement des gaz en terme des collisions élémentaires entre les particules, elle porte le nom de «théorie cinétique». Lorsqu'elle est utilisée pour comprendre des phénomènes quantiques, elle s'appelle mécanique statistique quantique etc...

4 Une remarque «hors d'ordre» sur les unités*

En mécanique, on définit trois unités arbitraires, à partir de standards. Dans les unités MKS par exemple, on définit un étalon (standard) de longueur, le mètre, un étalon de temps, la seconde, et un étalon de masse, le kilogramme. On pourrait tout aussi bien utiliser le pied, la seconde et la livre! On discute dans le cours de mécanique pourquoi ces trois définitions d'unités sont les seules nécessaires.⁵ La vitesse de la lumière se mesure dans les unités «mécaniques» que l'on a choisies, soit en mètres par seconde dans le système MKS. De ces mêmes unités, la constante de Planck se mesure en Joule-seconde ($kg \cdot m^2/s$). Ces deux quantités, vitesse de la lumière et constante de Planck, ne sont pas liées à l'introduction de nouvelles unités, simplement à la mesure de phénomènes physiques.⁶

Évidemment, à l'inverse, on pourrait définir de nouvelles unités, dans lesquelles on définit un étalon de vitesse, un étalon d'action, en plus de la seconde. C'est le cas depuis le vendredi 16 novembre 2018. Évidemment, *ces définitions sont choisies pour pouvoir être en accord avec les définitions précédentes* et ces changements ne nous affectent aucunement. Ainsi, les trois unités pour la mécanique, initialement définies à l'aide d'artefacts dans le système international (SI), soit le mètre, la seconde et le kilogramme, sont remplacées par des valeurs attribuées à la constante de Planck, à la vitesse de la lumière dans le vide et par la définition suivante de la seconde : 9,192,631,770 oscillations de l'onde électromagnétique associée à la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium 133.

La constante de Boltzmann a un statut un peu différent de c et de \hbar . Si on avait décidé de mesurer la température absolue en unités d'énergie et l'entropie dans des unités sans dimension, la constante de Boltzmann n'aurait pas été nécessaire. Elle est finalement là pour des raisons historiques, parce qu'on a défini une échelle de température absolue avant de se rendre compte que température absolue et énergie par degré de liberté sont en fait proportionnelles. Cependant, il est quand même bon de garder la distinction et de mesurer la température absolue en Kelvin plutôt qu'en Joules car ceci permet d'insister sur le fait que la température absolue est un concept *statistique* qui n'est pas défini pour une seule particule, alors que l'énergie elle l'est! Nous verrons que la température absolue est simplement la dérivée de l'énergie moyenne par rapport à l'entropie, et cette dernière quantité est définitivement statistique!

Dans le nouveau système SI, c'est la constante de Boltzmann qui est fixée et la température absolue qui doit être mesurée.

Les 7 constantes de base en SI sont maintenant les suivantes :

$$\begin{aligned}\Delta \nu_{Cs} &= 9\,192\,531\,770 \text{ Hz} \\ c &= 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1} \\ h &= 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}\end{aligned}$$

5. Lorsqu'on rajoute l'électromagnétisme, on peut tirer profit du fait que la charge électrique est quantifiée pour introduire une nouvelle unité la décrivant.

6. Évidemment, on pourrait définir de nouvelles unités, dans lesquelles on définit un étalon de vitesse, un étalon d'action, en plus de la seconde. On peut aussi choisir ces étalons de telle sorte que $c = 1$ et $\hbar = 1$ dans ces nouvelles unités. Dans ces unités, les longueurs se mesurent en secondes- c , et les énergies en \hbar /seconde. Les facteurs de conversion sont que une seconde- $c = 2.9979250 \times 10^8 \text{ m}$, alors que un \hbar /seconde = $1.054591847 \times 10^{-34} \text{ J}$.

$$\begin{aligned}e & 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C} \\k_B & 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\N_A & 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\K_{cd} & 683 \text{ lm W}^{-1}\end{aligned}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et la dernière unité (le candela) est une mesure d'intensité lumineuse démodée. La figure 2 donne l'ensemble des unités et les constantes de base qui doivent être utilisées pour les définir.

5 Les «applications» de la physique statistique

Un grand nombre de cours de la dernière année du baccalauréat de physique sont des «applications» de la physique statistique dans le sens où la physique statistique est importante pour comprendre plusieurs des phénomènes qui se produisent dans chaque domaine en particulier : Les plasmas, la physique du solide, l'hydrodynamique, l'astrophysique... sont des exemples de domaines basés sur la physique statistique. Sans parler de toute la chimie des réactions. Dans la session présente, on rencontre en électronique des applications de la physique statistique. Par exemple, pour comprendre la distribution en énergie des électrons dans un semiconducteur, il faut connaître la physique statistique. Vous rencontrerez aussi notre ami $k_B T$ dans la courbe courant-voltage d'une diode. On peut donc dire qu'on ne peut rien comprendre aux phénomènes physiques à la base de l'ensemble de l'électronique moderne, sans la physique statistique. Même en particules élémentaires, des analogies formelles entre la physique statistique et la théorie des champs permettent un échange continu entre ces disciplines : problème à N-corps, groupe de renormalisation, transition de phase... Les méthodes de la physique statistique sont aussi aujourd'hui utilisées dans d'autres domaines comme, par exemple, l'étude des réseaux de neurones ou même la finance⁷.

7. *The Statistical Mechanics of Financial Markets*, Johannes Voit (Springer-Verlag, New York, 2003)

Unités SI et les constantes qui les définissent

Unité	$\Delta\nu_{\text{Cs}}$	c	h	e	N_A	k_B	K_{cd}
mol (mole)					X		
C (coulomb)				X			
s (seconde)	X						
Hz (hertz)	X						
Bq (becquerel)	X						
A (ampère)	X			X			
m (mètre)	X	X					
Gy (gray)	X	X					
Sv (sievert)	X	X					
kat (katal)	X				X		
kg (kilogramme)	X	X	X				
N (newton)	X	X	X				
Pa (pascal)	X	X	X				
J (joule)	X	X	X				
W (watt)	X	X	X				
V (volt)	X	X	X	X			
F (farad)	X	X	X	X			
Ω (ohm)	X	X	X	X			
S (siemens)	X	X	X	X			
Wb (weber)	X	X	X	X			
T (tesla)	X	X	X	X			
H (henry)	X	X	X	X			
K (kelvin)	X	X	X			X	
C (celsius)	X	X	X			X	
cd (candela)	X	X	X				X
lm (lumen)	X	X	X				X
lx (lux)	X	X	X				X

FIGURE 2

Valeurs des constantes en SI et les constantes de bas qui les définissent. Inspiré de <https://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/PT.6.2.20181116a/full/>. Pour la version scientifique : <http://stacks.iop.org/0026-1394/55/i=1/a=L13>

6 Un bref aperçu du cours de physique statistique

Nous suivrons le développement du livre de F. Reif, «Fundamentals of Statistical and Thermal Physics». Ce même livre servira aussi au prochain trimestre pour PHQ-444. Les détails de la présentation en cours seront différents, mais les grandes lignes identiques.

Il faut d'abord introduire des notions élémentaires de probabilités et de statistiques avant de présenter au chapitre 2 la notion d'ensemble pour les systèmes mécaniques et la formulation statistique du problème mécanique. C'est là que nous introduirons le postulat statistique de base : Dans un système isolé, la probabilité d'un état *macroscopique* est proportionnelle au nombre d'états *microscopiques* correspondants à cet état macroscopique. Nous nous contentons ici des définitions intuitives de «microscopiques» et «macroscopiques», mais il est évident que nous devons définir ces notions plus en détails. En réfléchissant au type possible d'interactions entre systèmes macroscopiques, soit les interactions thermiques et mécaniques par exemple, nous pourrons «dériver» dans le chapitre 3 les lois de la thermodynamique à partir de notre postulat statistique de base. Nous décrirons ensuite dans le chapitre 4 comment, en pratique, on mesure des quantités thermodynamiques comme la température, la chaleur spécifique etc... et quels sont les principes de fonctionnement des machines thermiques (réfrigérateurs, machines à vapeur). Dans le chapitre 5, nous appliquerons ces idées aux gaz parfaits, et aux substances homogènes en général. Dans le chapitre 6, nous montrerons plus en détails comment faire un calcul à partir de la mécanique statistique à l'aide d'un concept bien commode, celui de la fonction de partition. Nous discuterons de sa relation avec la thermodynamique. Il est parfois plus commode d'utiliser l'ensemble grand-canonique, une autre notion que nous introduirons. Profitant de tous les outils que nous avons développés, au chapitre 7 nous pourrons faire les calculs qui permettent de comprendre les gaz parfaits (encore), le paramagnétisme, le premier exemple de calcul en physique du solide (par Einstein) et même un exemple biologique avec l'hémoglobine, exemple qui utilisera l'ensemble grand-canonique. Juste pour vous mettre l'eau à la bouche, je vous dévoile tout de suite que c'est au chapitre 8 tout de suite après Noël que vous verrez plus en profondeur comment la mécanique statistique permet aussi de calculer les fluctuations en plus des valeurs moyennes. Vous approfondirez aussi comment les choses se passent lorsque les substances peuvent échanger des particules. Cela nous permettra de comprendre l'équilibre entre phases, les réactions chimiques, et d'approfondir l'ensemble grand-canonique, indispensable pour les calculs dans le régime quantique.

7 Une brève histoire de la physique statistique et de la thermodynamique

Nous utiliserons le livre de J.-P. Maury et celui de Abraham Pais mentionnés dans la bibliographie comme guides dans les méandres de l'histoire de la physique statistique. Ces remarques historiques devraient permettre de faire des liens entre les différentes parties du cours, aider à mémoriser des concepts en leur associant une histoire, en plus de donner une perspective historique fascinante sur le développement d'une science. D'ailleurs, si on se demande qu'est-ce que la Science, il est intéressant de lire la réponse proposée par l'American Physical Society le 15 novembre 1998 :

Introduction générale

La science recule les frontières et enrichit nos vies, ouvre notre imagination et nous libère des servitudes de l'ignorance et de la superstition. Les sociétés savantes soussignées désirent énoncer les préceptes de la science moderne qui sont responsables de son succès.

La science est l'entreprise systématique d'acquérir des connaissances sur le monde, d'organiser et de condenser cette connaissance en lois et théories vérifiables.

Le succès et la crédibilité de la science prend sa source dans la volonté des scientifiques de

1) Soumettre leurs idées et résultats à la vérification et la reproduction indépendante par d'autres scientifiques, ce qui nécessite l'échange complet et ouvert des données, procédés et du matériel.

2) Abandonner ou modifier les conclusions acceptées lorsque confrontés à des évidences expérimentales plus complètes ou fiables.

L'adhésion à ces principes procure un mécanisme d'auto-correction qui est le fondement de la crédibilité de la science.

La physique statistique et la thermodynamique se sont développées sur une période d'un siècle environ et illustrent bien comment une théorie scientifique naît selon les principes discutés ci-dessus. Cependant, la présentation que nous ferons de la physique statistique en cours est une présentation «logique» qui est presque anti-historique. En d'autres mots, nous commençons par la perspective probabiliste, qui n'est venue qu'après la thermodynamique. Néanmoins, nous rappellerons les développements historiques.

Alors qu'en électricité les découvertes fondamentales ont précédé les applications, en thermodynamique c'est tout le contraire. L'histoire de la thermodynamique c'est l'histoire des machines à vapeur qui furent à la base de la révolution industrielle. L'analyse formelle des machines à vapeur en termes fondamentaux n'est venue qu'en 1824 avec l'ingénieur français Sadi Carnot, dans un livre publié à compte d'auteur (600 exemplaires). Les industries n'ont pas attendu Carnot pour utiliser les machines à vapeur :⁸

1698 : Thomas Savery construit la première pompe à vapeur.

1712 : Thomas Newcomen invente la pompe à feu.

1769 : Joseph Cugnot construit le premier véhicule à vapeur, son fameux «fardier»

1780 : James Watt construit le premier moteur à vapeur «à double effet».

1787 : John Fitch construit le premier «vapeur».

1801 : Richard Trevithick présente une voiture «sans chevaux» à vapeur.

1804 : Richard Trevithick construit la première locomotive à vapeur.

1807 : Robert Fulton, américain, construit le premier bateau à vapeur.

1880 : Les voitures à vapeur commencent à devenir populaires.

Pendant un siècle, les locomotives à vapeur ont dominé le transport de marchandises et de passagers. En passant, il ne faut pas regarder les machines à vapeur avec dédain : même l'énergie nucléaire

8. Tiré de "L'âge de la vapeur", par Jonathan Rutland (Biblio. municipale, 621.2 R978a)

utilise la vapeur pour actionner les turbines électriques.

Du côté théorique, ce que Carnot a découvert en 1824 c'est la notion d'entropie, un concept assez abstrait. Cette découverte a eu lieu bien avant qu'on ait compris la relation entre chaleur et énergie! Cette dernière notion vous apparaîtra beaucoup plus naturelle que celle d'entropie. En fait elle est très facile à comprendre lorsqu'on sait que la matière est faite d'atomes. Et c'est l'ignorance de la validité de l'hypothèse atomique qui a sans doute rendu si difficile la découverte de l'équivalence entre énergie et chaleur. C'est peut-être une des raisons qui a poussé Feynman à faire l'énoncé suivant : *Si un cataclysme détruisait toute la connaissance scientifique et que seulement un énoncé était légué aux générations suivantes de créatures, quelle serait la phrase qui contiendrait le plus d'information dans le moins de mots. Je crois que ce serait la suivante : Toutes les choses sont faites d'atomes, c'est-à-dire de petites particules qui se déplacent, s'attirant lorsqu'elles ne sont pas trop loin, et se repoussant lorsqu'elles sont proches* (Traduction libre de *Feynman Lecture on Physics, Vol.1, p.I-2*).

Toujours est-il que des anglais, le comte Rumford en 1798 et Davy en 1799 avaient suggéré cette équivalence entre chaleur et énergie. Le physicien allemand R.J. Mayer avait même énoncé explicitement cette équivalence. C'est cependant à Joule (1843-1849) que l'on doit les expériences qui *prouvent* cette équivalence. Le pauvre Joule, un amateur n'ayant pas besoin de travailler pour vivre, ne parvenait pas à faire publier ses travaux tellement cette idée apparaissait révolutionnaire à l'époque. Les *Proceedings of the Royal Society* ont refusé ses articles. *Philosophical Magazine* a fini par se laisser convaincre! En Allemagne, Helmholtz rencontrait les mêmes difficultés avec les mêmes idées!

Ce sont finalement Rudolf Julius Emmanuel Clausius et William Thomson (Lord Kelvin) aux environs de 1850 qui ont formulé la thermodynamique telle que nous la connaissons. Et c'est à Gibbs qu'on doit la première mention du terme «mécanique statistique» et les principes de bases du sujet. Nous utilisons «physique statistique» ou «mécanique statistique» de façon interchangeable dans ce cours. Les travaux de Gibbs dans ce domaine parurent en 1876-1878. Et tout ça s'est passé non loin d'ici. Il vous suffit de prendre l'autoroute plein sud et de conduire pendant cinq heures pour arriver à Yale. Gibbs a été le seul physicien d'envergure internationale en Amérique du Nord au XIX^e siècle. Il travaillait sans salaire à Yale car il avait sa propre fortune. Il a publié ses premiers travaux dans les *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*! Pas très connu. On ne peut pas passer sous silence la contribution d'Einstein à la physique statistique⁹. Deux grandes questions le préoccupaient : La réalité des molécules et les fondements moléculaires de la physique statistique. En 1905, la fameuse année de la découverte de la relativité, Einstein a trouvé trois façons de compter les molécules, toutes donnant la même réponse. En mars, il compta les molécules (donna un estimé du nombre d'Avogadro) dans son article sur les quanta de lumière, en avril il le fit en utilisant les propriétés d'écoulement de molécules de sucre dans l'eau, et en mai il le fit en même temps qu'il expliquait la théorie du mouvement Brownien, sans doute une de ses plus célèbres contributions à la physique statistique. De ses contributions aux fondements de la physique statistique, on peut retenir¹⁰ sa contribution profonde à la compréhension de ce qu'il a appelé *le principe de Boltzmann* $S = k_B \ln \Omega$, qu'il a plutôt utilisé sous la forme $P = \Omega = \exp(S/k_B)$ où il permet de calculer la probabilité d'un état à partir d'une quantité macroscopique, l'entropie. Einstein s'est intéressé à la physique statistique de façon active entre 1902 et 1925. Un des phénomènes qu'il a découvert, la condensation de Bose-Einstein, a été observée il y a longtemps dans l'hélium liquide, mais ce n'est qu'en 1995 qu'on a pu l'observer dans des gaz. C'est donc un sujet qui est toujours d'actualité, une

9. Pais, p.18

10. Pais

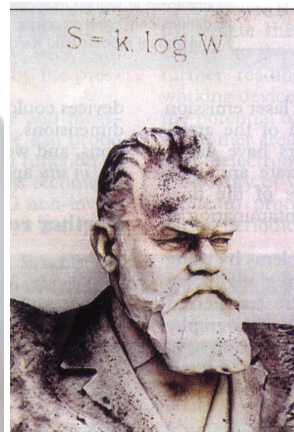
Introduction générale

découverte qui a été rendue possible grâce au refroidissement par laser!

Revenant un peu en arrière dans le temps, ce sont Clausius, Maxwell et Boltzmann qui ont travaillé très tôt sur les conséquences de *l'hypothèse atomique*. Dès 1859, Maxwell découvrit la loi de distribution des vitesses d'un gaz et Boltzmann en 1872 donna une analyse microscopique de l'irréversibilité et de l'atteinte de l'équilibre. La loi

$$S = k_B \ln \Omega \quad (0.4)$$

reliant entropie et nombre d'états microscopique accessibles apparaît sur sa tombe à Vienne. Nous reviendrons souvent sur cette loi fondamentale. On peut noter, curieusement que c'est plutôt Planck qui a introduit la constante de Boltzmann k_B .¹¹



Tombe de Boltzmann à Vienne

11. Pais, p.60

CHAPITRE 1

INTRODUCTION AUX MÉTHODES STATISTIQUES

C'est dans ce chapitre que nous nous familiariserons avec les méthodes probabilistes et statistiques d'un point de vue très général. Vous avez déjà vu la majorité de ce matériel dans un cours préalable alors nous allons nous restreindre à l'essentiel. Nous discuterons les sections précédées de &. Le reste vous permettra de vous rafraîchir la mémoire.

À la fin de ce chapitre, vous devriez pouvoir calculer vos chances de gagner à certains jeux de hasard en utilisant la notion de probabilité et les règles pour combiner les probabilités (et, ou). L'analyse combinatoire vous aura donné les outils pour compter rapidement toutes les façons, par exemple d'arranger N objets en différents groupes. Vous pourrez calculer les propriétés de base de la marche aléatoire, un modèle qui a donné la clé de la compréhension du mouvement Brownien. La marche aléatoire est bien décrite par la distribution de probabilité dite «binomiale». Dans la limite où le nombre de pas devient très grand, celle-ci devient la distribution de probabilité gaussienne. Dans une autre limite, qui correspond plus à celle qu'on rencontre dans les problèmes de radioactivité, cette distribution de probabilité devient la distribution de probabilité de Poisson, que nous verrons en exercice. Vous pourrez donc par exemple calculer les probabilités d'obtenir par exemple trois désintégrations dans une période de cinq secondes d'une substance radioactive. Nous reviendrons à la fin sur une discussion plus générale de la marche aléatoire pour que celle-ci n'ait plus de secrets pour vous! Nous comprendrons même peut-être le théorème de la limite centrale, la clé de beaucoup de problèmes de statistiques. Ce théorème nous montre que la gaussienne a beaucoup plus d'importance que seulement comme cas limite de la binomiale.

1.1 Un peu d'histoire : statistiques en mathématiques et en sciences ¹

C'est dans une correspondance de 1654 entre Pascal (1623-1662) et Fermat (1601-1665) qu'on retrouve les premiers écrits sur la théorie des probabilités et l'analyse combinatoire. La discussion portait sur un problème posé par le Chevalier de Méré (1610-1685). Pascal et Fermat se sont mis d'accord sur la solution de ce problème, bien qu'ils y soient parvenus par des méthodes différentes. Pascal expliqua sa méthode dans une série de petits articles qui ne furent publiés qu'en 1665, après sa mort. Sa méthode de solution passait par le « triangle de Pascal » que nous reverrons plus loin.

Presque deux cents ans plus tard, à l'été 1850, on retrouve le jeune Maxwell à dix-neuf ans. C'est probablement à cet âge qu'il a commencé à s'intéresser à la statistique. Il a lu un long article de J. Herschel dans *Edinburgh Review* qui relatait les travaux de Quételet, astronome et mathématicien

1. Maury, p.150

belge, qui faisait valoir l'usage des méthodes statistiques en sciences humaines. En fait, le premier usage connu du mot *statistique*, dérivé de l'Allemand, avait simplement signifié *Science de l'État*, et au cours du $XVIII^e$ siècle il décrivait l'étude des constitutions, des ressources nationales et des politiques des états. Drôle de lecture d'été pour ce jeune Maxwell. Qui devient quand même le premier, inspiré par Clausius en 1858, à placer les statistiques et les probabilités à la base de la théorie des gaz, la cinétique. Un pas de géant était fait. À cette époque il faut se souvenir que l'idée de molécules était considérée comme très spéculative.

1.2 Notions de base en théorie des probabilités²

La théorie des probabilités est un vaste domaine aux applications innombrables. Nous ne ferons que l'effleurer. En particulier, nous ne verrons à peu près pas les notions d'échantillonnage et d'inférence statistique. C'est le fait qu'en physique on travaille presque toujours avec un nombre très grand de particules qui fait que les notions de probabilité que nous devons utiliser sont élémentaires. L'ouvrage en deux tomes de W. Feller sur les probabilités est une des meilleures références sur les probabilités du point de vue du physicien.

1.2.1 Les probabilités à priori sont définies pour des ensembles statistiques³

Pile ou face. Un jeu bien connu. Prédire si une pièce de monnaie tombera définitivement du côté pile ou du côté face dans une expérience donnée est un problème d'une trop grande complexité pour espérer en trouver la solution. Nous pouvons par contre facilement nous convaincre que le côté pile et le côté face étant équivalents, en répétant l'expérience un grand nombre de fois la pièce tombera autant de fois du côté pile que du côté face. À partir de cet exemple simple on peut comprendre empiriquement les notions suivantes :

Ensemble : Imaginons \mathbb{N} tirages à pile ou face. Prenons $\mathbb{N} \rightarrow \infty$. L'ensemble de ces tirages à pile ou face est celui qui nous intéresse dans cet exemple. (Plutôt que de référer à » l'ensemble», on réfère parfois à «L'Univers des possibles» ou, en statistiques, à la «population».)

Probabilités : La probabilité est définie par rapport à l'ensemble. La probabilité d'obtenir pile dans notre ensemble est donnée par la fraction des expériences qui donnent pile. On s'attend à ce que sur \mathbb{N} tirages à pile ou face, $\mathbb{N}/2$ fois on obtienne pile. Ainsi, la probabilité d'obtenir pile est $(\mathbb{N}/2)/\mathbb{N} = 1/2$.

De façon plus abstraite, on définit un ensemble «d'événements». Chacun des événements de l'ensemble est étiqueté par i . Cet ensemble constitue un espace sur lequel on définit une *probabilité à priori*. En d'autres mots, à chacun des différents «événements» de notre ensemble, on associe un nombre appelé $P(i)$ compris dans l'intervalle $[0, 1]$. En accord avec la notion intuitive de probabilité, on a que

$$\sum_i P(i) = 1 \quad (1.1)$$

2. Reif, Sec. 1.1

3. Feller tome 1 donne une introduction très détaillée à la notion de probabilité.

La somme est sur tous les événements différents possibles. On appelle souvent l'équation ci-dessus la *condition de normalisation*.

Exemple 1.1

Dans le jeu de pile ou face les probabilités à priori sont les suivantes : $P(pile) = 1/2$, $P(face) = 1/2$ et la condition de normalisation est évidemment satisfaite.

En d'autres mots, les probabilités à priori pour chacun des événements de l'ensemble sont les hypothèses de départ. On peut avoir une idée «expérimentale» de ce qu'est la probabilité d'un événement dans l'ensemble, mais ultimement en théorie des probabilités les probabilités *à priori* font partie des hypothèses de départ.

La notion de probabilité devrait vous être très claire intuitivement. Toute la théorie des probabilités consiste ensuite à prédire la probabilité de résultats d'expériences plus complexes à partir des probabilités à priori. Par exemple : Quelle est la probabilité d'obtenir deux pile et une face si on fait trois tirages à pile ou face consécutifs ? À chaque fois par probabilité d'un événement (deux pile, une face) on veut dire : Si je répète l'expérience un grand nombre de fois, quelle fraction de fois vais-je obtenir l'événement en question. Par définition donc, la probabilité d'un événement est toujours comprise entre 0 et 1.

Remarque 1.1. *La probabilité dépend de l'ensemble de départ, en d'autres mots de l'information déjà connue.*

Exemple 1.2

Par exemple, la probabilité qu'une graine de tulipe donne une tulipe rouge sera différente selon que cette graine est tirée a) d'un ensemble de graines donnant des tulipes rouges ou jaunes b) d'un ensemble de graines de tulipes de couleurs arbitraires.

Exemple 1.3

Parmi toutes les familles ayant deux enfants, la probabilité d'avoir une famille avec deux filles est de $1/4$. Par contre, si vous savez qu'une famille a déjà une fille, la probabilité que cette famille soit composée de deux filles est de $1/3$ puisqu'il n'y a que trois types de familles possibles dans ce cas : Une avec deux filles, une avec un garçon né en premier et une fille après et un avec une fille née en premier et une fille après. Le nom de statistiques Bayésiennes, du nom d'un moine anglais Bayes, est associé à ce type de raisonnement. Les deux raisonnements ci-dessous sont aussi des raisonnements du type Bayésien.

Exemple 1.4

*Voici un autre exemple illustrant que la probabilité est une notion qui dépend de l'information disponible, ou si vous voulez de l'ensemble pertinent. Durant le procès de O.J. Simpson (un célèbre joueur de football) en 1994-95, les avocats de l'accusation avaient plein de preuves que O.J. Simpson avait tué sa femme : un gant ensanglanté trouvé chez lui qui formait la paire avec un gant trouvé sur les lieux du crime, des résultats d'ADN etc. Ils ont plutôt insisté sur le fait que O.J. Simpson battait sa femme. Cela a permis aux avocats défendant O.J. Simpson de se sortir du pétrin. Ils ont répété à plusieurs reprises que le fait que O.J. Simpson battait sa femme n'était pas pertinent pour la preuve de l'accusation puisque seulement une femme battue sur 2,500 est tuée par celui qui la bat. Évidemment, dans ce cas-ci on savait que sa femme avait été tuée.

1. Introduction aux méthodes statistiques

La statistique pertinente était donc plutôt que en 1993 aux États-Unis, 90% des femmes battues qui ont été tuées l'ont été par celui qui les battait! Malheureusement, les avocats de l'accusation ne connaissaient pas bien les statistiques. L'autre morale de cette histoire est qu'il faut toujours se demander qui utilise quelles statistiques et pourquoi. Et il faut aussi se rappeler qu'il n'y a que les témoins qui jurent de dire la vérité, toute la vérité et rien que la vérité. Dans les mots de Dershowitz, l'avocat de la défense dans cette cause, les avocats et les juges n'y sont apparemment pas tenus puisqu'on ne les fait pas jurer!^a

a. Voir p.119-120 de "The Drunkard's Walk : How Randomness Rules Our Lives" par Leonard Mlodinow.

Exemple 1.5

* Considérons l'ensemble des personnes asymptomatiques qui se demandent si elles ont le sida. Supposons que vous n'avez pas de comportements considérés risqués pour avoir le sida. La probabilité que vous ayez la maladie quand même n'est que de $1/10,000$.^a Si vous passez un test pour le sida qui ne donne de faux positif qu'une fois sur 1,000 et que ce test est positif pour vous, votre probabilité d'avoir le sida n'est pas de $999/1,000$, contrairement à ce qu'on pourrait croire. En effet, sur 10,000 personnes dans le même groupe que vous, 1 seul aura le sida alors que le test donnera 10 faux positifs. Votre probabilité d'avoir le sida ne sera donc que de $1/11$, même si votre test est positif. Autrement dit, un test qui donne un faux positif avec une valeur plus probable que la probabilité d'avoir la maladie dans un groupe donné n'est pas très utile. Le tableau ci-dessous aide à comprendre ce qui se passe :

Groupe non à risque	Sain	Malade
Test positif	10	1
Test négatif	9,989	0

J'ai supposé ici qu'il n'y avait pas de faux négatifs. S'il n'y en a pas beaucoup, cela ne change pas vraiment le résultat $1/11$. La somme de tous les nombres dans le tableau est de 10,000. Le nombre de faux positifs est de 10/9,989 ce qui est très près de $1/1,000$. La probabilité d'être malade si on a pas les résultats des tests est de $1/10,000$. La probabilité d'être malade lorsque le test est positif est donné par $1/11$, où 1 apparaît dans le coin supérieur droit et 11 est le total ayant eu un test positif. Il ne faut pas confondre la probabilité d'être malade si un test est positif avec la probabilité d'un positif si on est pas malade (ce qu'on appelle un faux positif). Bien que la probabilité d'un faux positif soit la même dans un groupe à risque, la probabilité d'avoir la maladie si le test est positif est beaucoup plus grande dans un groupe à risque. Vous pouvez essayer de vous en convaincre en vous imaginant par exemple qu'un tiers des gens ayant un comportement à risque attrapent la maladie et en refaisant l'équivalent du tableau ci-dessus.

a. Voir "The Drunkard's Walk : How Randomness Rules Our Lives" par Leonard Mlodinow.

1.2.2 Probabilité d'événements plus complexes : ET et OU (lois de composition)

Cette section illustre comment on utilise les probabilités *à priori* de nos événements de départ pour trouver la probabilité d'événements plus complexes. Commençons par un exercice simple

Exercice 1.1

Supposons que j'ai un dé à six faces. Je définis la probabilité *à priori* d'obtenir n'importe quelle face comme étant $1/6$ dans un ensemble d'expériences où je lance un dé. En d'autres mots, le dé n'est pas truqué! Quelle est la probabilité d'obtenir un trois ou un cinq au premier lancer?

Pour résoudre cet exercice, intuitivement on fait appel à la loi suivante.

- Si deux événements sont *complémentaires*, c'est-à-dire s'excluent mutuellement, la probabilité d'observer l'un OU l'autre est égale à la somme des probabilités de chacun des événements pris séparément.

Dans l'exemple des dés, les événements sont complémentaires car si j'obtiens trois je n'obtiens pas cinq et vice-versa. Essayons de trouver le résultat à l'aide de la notion intuitive de probabilité. Si je regarde les N éléments de l'ensemble, j'obtiendrai $N/6$ fois le nombre trois et $N/6$ fois le nombre cinq. J'obtiendrai donc trois *ou* cinq, $2N/6$ fois. La probabilité d'obtenir trois *ou* cinq est calculée en divisant par le nombre total d'éléments dans l'ensemble, soit N , donc $(2N/6)/N = 1/3$. En d'autres mots, la probabilité est égale à $(N/6)/N + (N/6)/N = 1/6 + 1/6 = 1/3$. Finalement donc, il a suffi d'additionner les probabilités.

Exercice 1.2

Avec le même dé, quelle est la probabilité d'obtenir un trois au premier lancer et un cinq au deuxième lancer

Pour solutionner intuitivement ce problème, retournons à notre ensemble de N éléments. Pour chacun des éléments correspondant au premier lancer, il y en a N autres au deuxième, donc en tout N^2 éléments dans notre nouvel ensemble. Le nombre de fois qu'un trois arrive au premier lancer est égal à $N/6$. Pour chacun de ces heureux événements, je trouverai $N/6$ fois un cinq dans le deuxième lancer. On retrouve donc un trois au premier lancer et un cinq au deuxième $N/6 \times N/6$ fois, ce qui correspond à une probabilité de $(N/6 \times N/6)/N^2 = 1/6 \times 1/6 = 1/36$. En d'autres mots, la probabilité pour obtenir un trois au premier lancer et un cinq au deuxième est égal au produit des probabilités de chacun des événements pris séparément. On peut formaliser ce résultat de la façon suivante :

- Si deux événements sont *indépendants statistiquement*, en d'autres mots, si la probabilité d'en obtenir un n'influence pas la probabilité d'en obtenir un autre, la probabilité d'obtenir un ET l'autre est égal au produit des probabilités d'obtenir chacun séparément.

Remarque 1.2. Nous venons de définir l'indépendance statistique. Si deux événements ne sont pas indépendants statistiquement, il faut explicitement spécifier la probabilité conjointe, c'est-à-dire la probabilité d'obtenir un et l'autre.

Finalement, voici un exemple où il faut utiliser les deux lois ci-dessus. Supposons qu'on lance deux dés simultanément (un bleu et un rouge) et qu'on veuille savoir la probabilité d'obtenir trois et cinq indépendamment de la couleur du dé ayant le trois ou le cinq. Cette probabilité est de $1/18$. En effet, on sait déjà que la probabilité d'avoir trois sur le dé bleu et cinq sur le dé rouge est $1/36$. De même, la probabilité d'avoir cinq sur le bleu et trois sur le rouge est de $1/36$. La probabilité d'obtenir un trois et un cinq, indépendamment de la couleur du dé, est la somme des probabilités de ces deux événements exclusifs.

1.2.3 Valeur moyenne et écart type caractérisent grossièrement une distribution de probabilité

Dans cette sous-section, nous discuterons de deux quantités numériques souvent rencontrées dans le calcul des probabilités, la valeur moyenne, et l'écart type.

1. Introduction aux méthodes statistiques

Si à chaque événement je peux associer un nombre, alors je peux obtenir la valeur moyenne de ce nombre. Pour plaider à Loto-Québec, supposons que si j'obtiens pile, je gagne 1.00\$ et si j'obtiens face, je perds 1.10\$. Quel est le gain moyen si je joue un très grand nombre de fois? Je perds en moyenne 0.05\$ par coup joué. En effet, si je joue N fois, je gagnerai 1.00\$ un nombre de fois égal à $N/2$ et je perdrai 1.10\$ le même nombre de fois, soit un gain de $(1.00\$ - 1.10\$) \times N/2$ sur un nombre total de N parties. Un gain de $-0.05\$$ par partie!

Remarque 1.3. Nous venons de faire référence au nombre N pour la dernière fois. L'ensemble sera défini en même temps que les probabilités à priori et les deux petites règles du ET et du OU ci-dessus suffiront pour faire tous les calculs.

De façon plus abstraite, appelons $P(i)$ la probabilité d'obtenir le résultat i . En supposant que i ne peut prendre que les valeurs 1 à N , alors

$$\sum_{i=1}^N P(i) = 1. \quad (1.2)$$

En d'autres mots, $P(i)$, comme toute bonne distribution de probabilité, est "normalisée". La probabilité d'obtenir n'importe lequel des résultats possibles est évidemment égale à l'unité.

Soit maintenant $u(i)$ une valeur numérique associée au résultat i , (par exemple le nombre de dollars associé au résultat pile ou face) alors on définit la valeur moyenne \bar{u} ou $\langle u \rangle$ de u par

$$\bar{u} = \langle u \rangle = \sum_{i=1}^N P(i) u(i) \quad (1.3)$$

où N est le nombre total de résultats possibles. Par exemple, $N = 2$ pour pile ou face et $N = 6$ pour les dés. Les deux notations, \bar{u} ou $\langle u \rangle$ sont souvent utilisées pour noter une valeur moyenne. Une autre façon de dire la même chose est de dire que les symboles $\langle \dots \rangle$, ou $\overline{\dots}$ veulent dire de faire la moyenne de la quantité \dots de la façon suivante : $\sum_{i=1}^N P(i) \dots$.

Remarque 1.4. Les mathématiciens utilisent souvent «espérance» pour «valeur moyenne» et la notation $E[u]$.

Exemple 1.6

Supposons maintenant que notre joueur s'intéresse au jeu de dés suivant.

Nombre sur le dé	1	2	3	4	5	6
Gain	-3\$	-2\$	-1\$	0\$	1\$	2\$

Dans ce cas, on peut utiliser le nombre écrit sur le dé pour caractériser le résultat de l'expérience. Notons ce résultat par i . Si le dé n'est pas truqué, la probabilité d'obtenir i est donnée par $P(i) = 1/6$. On voit d'après le tableau que le gain $u(i)$ pour l'événement i peut être décrit par la formule suivante : $u(i) = i - 4$ dollars.

Le gain moyen est donc

$$\bar{u} = \langle u \rangle = \sum_{i=1}^6 \frac{i-4}{6} \$ = \frac{(21-6 \times 4)}{6} \$ = -0.50\$ \quad (1.4)$$

Supposons que notre joueur s'intéresse aux «fluctuations» de son gain moyen. Le mot fluctuations est plutôt vague mais son sens intuitif est assez clair : Parfois on gagne, parfois on perd, est-ce que le montant gagné ou perdu à chaque fois est très différent ou non de la moyenne. Il y a plusieurs façons de répondre à cette question, et si on connaît la loi de probabilité, en fait on connaît tout ce qu'il est possible de connaître sur ce jeu. Néanmoins, on voudrait avoir un seul nombre qui caractériserait les fluctuations. Par *convention*, on se sert de l'*écart type*, aussi connu sous le nom de *dispersion*. Cette quantité est définie de la façon suivante :

$$\sigma \equiv \sqrt{\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle} \quad (1.5)$$

Encore une fois, les crochets $\langle \rangle$ veulent dire “valeur moyenne”. Dans l'exemple qui nous préoccupe

$$\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} (i - 4 + 0.50)^2 \$^2 = 2.92\$^2 \quad (1.6)$$

donc, l'écart type σ est égal à $\sqrt{2.92\$^2} = 1.71\$$. Son gain peut donc fluctuer de presque 2\$ autour de la valeur moyenne, ce qui semble bien caractériser le jeu décrit ci-haut.

Définition 1.1. La quantité σ^2 s'appelle *l'écart quadratique moyen* ou *variance*.

Remarque 1.5. *Le nom moderne d'écart-type n'est apparu qu'en 1894.*⁴

On peut aussi utiliser le gain lui-même, u comme variable aléatoire. On a alors, $P(u) = 1/6$ pour toute valeur de u . La distribution de probabilité, sa valeur moyenne et son écart type se représentent graphiquement comme à la figure 1.1. La ligne pointillée verticale indique la valeur moyenne et la flèche horizontale l'écart-type.

Définition 1.2. On appelle variable aléatoire, une variable dont la valeur n'est connue qu'avec une certaine probabilité.

Remarque 1.6. On définit $\langle u^n \rangle$ comme le moment d'ordre n de la distribution de probabilité. Si la distribution de probabilité prend des valeurs non nulles seulement sur un intervalle fini, alors la connaissance de tous ses moments suffit pour retrouver toute la distribution. (Les polynômes de Bernstein suffisent pour reconstruire la distribution) Pour la gaussienne, que nous verrons bientôt, la moyenne et la variance suffisent pour décrire toute la distribution. Ce n'est pas le cas en général.

Exercice 1.3

Démontrez que $\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2$ et ce quelle que soit la probabilité P . Ce résultat est très important en pratique et il est utilisé souvent.

4. Mlodinow, p.138

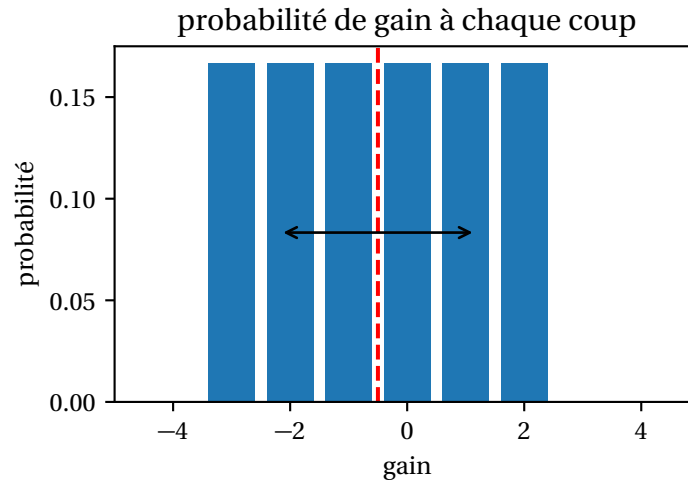


FIGURE 1.1
Probabilité de gain pour un jeu de dés simple.

Exercice 1.4

Considérons un jeu de Loto où la probabilité de perdre 1\$ (le coût du billet) est de 999/1000 et la probabilité de gagner 500\$ est de 1/1000. Calculez le gain moyen et l'écart type correspondant. Est-ce que les gens participent aux jeux de hasard lorsque les fluctuations sont grandes ou petites et pourquoi?

1.3 Analyse combinatoire

Additionner les probabilités d'événements complémentaires va parfois nous forcer à compter vite! Alors cette section va nous donner quelques outils pour compter vite.

1.3.1 Permutations, arrangements et combinaisons pour compter les façons différentes d'obtenir un résultat

Si j'ai N objets distincts, combien y a-t-il de façons différentes de les mettre en ordre? Par exemple, prenons trois objets, A,B,C. On peut les mettre en ordre des six façons suivantes :

ABC, ACB, BAC, BCA, CAB, CBA

En général, il y a N façons de choisir le premier objet, $N - 1$ façons de choisir le deuxième etc. Le résultat total est noté $N!$:

$$N! \equiv N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \dots \times 2 \times 1 \quad (1.7)$$

Définition 1.3. Chacun des ordres différents de N objets est appelé une “*permutation*”. On dit donc qu’il y a “ N factorielle” permutations de N objets différents.

Pour se convaincre que la formule ci-dessus pour le nombre de permutations est la bonne, il suffit de traiter par exemple le cas de trois objets ABC ci-dessus à l’aide d’un schéma, comme à la Fig. (1.2), illustrant tous les choix possibles.

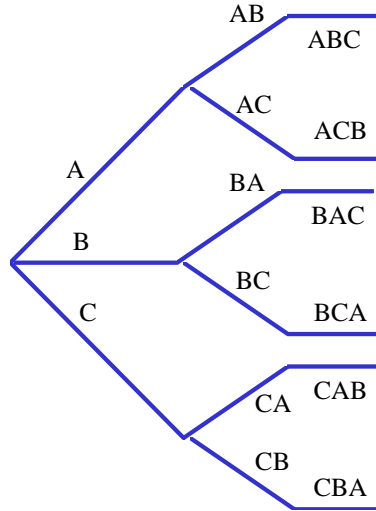


FIGURE 1.2

Arbre des possibilités illustrant pour $N = 3$ la façon dont on construit toutes les permutations possibles de N objets. À la première étape il y a ici $N = 3$ choix possibles, puis $N(N - 1) = 6$ à la deuxième étape et finalement $N(N - 1)(N - 2) = 6$ à la dernière étape.

Définition 1.4. On veut savoir le nombre de façons d’ordonner n objets tirés de N . Si chaque ordre des n objets pris parmi N est considéré comme différent, on parle alors du nombre “d’*arrangements*” de N objets pris n à la fois.

En utilisant le même raisonnement que pour les permutations, en particulier l’arbre des possibilités, on voit que le nombre d’arrangements de n objets pris parmi N est égal à

$$N(N - 1) \dots (N - n + 1) = \frac{N!}{(N - n)!} \quad (1.8)$$

Une autre façon de voir ce résultat est de noter qu’on ne doit pas tenir compte des permutations des $N - n$ objets qui ne sont pas choisis. Dans le $N!$ il y a $(N - n)!$ permutations qui sont comptées en trop pour chaque ordre donné des n objets choisis. Il faut donc diviser $N!$ par $(N - n)!$.

Exemple 1.7

On veut savoir combien de conseils étudiants différents il est possible de former dans une classe de 30 étudiants. Le conseil étudiant est formé d’un président, d’un vice-président, d’un secrétaire et d’un trésorier. La réponse est qu’il y a $30!/26! = 30 * 29 * 28 * 27$ possibilités.

Maintenant un peu plus compliqué. Parmi N objets différents, je veux savoir combien il est possible de faire de sous-groupes différents composés de n objets lorsque je ne me préoccupe pas de l’ordre

1. Introduction aux méthodes statistiques

dans lequel les n objets ont été choisis. La réponse est qu'il suffit de prendre le résultat précédent pour les arrangements et de diviser par $n!$ puisque chaque permutation de n objets était comptée comme différente dans les *arrangements*. En d'autres mots, on obtient

$$C_n^N \equiv \binom{N}{n} \equiv \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.9)$$

Ce rapport revient si souvent qu'on prend la peine de lui assigner un symbole, C_n^N ou encore $\binom{N}{n}$.

Exemple 1.8

Dans notre exemple de conseil étudiant, si on ne se préoccupe pas de qui occupe chacun des postes, il faut diviser le nombre d'arrangements par $4!$ puisque c'est le nombre de façons dont les quatre membres du conseil peuvent occuper chacun des postes.

Définition 1.5. Le nombre de façons de choisir n objets parmi N lorsqu'on ne se préoccupe pas de l'ordre dans lequel les n objets ont été choisis est appelé le nombre de "*combinaisons*" de n objets parmi N .

Remarque 1.7. Voici une autre façon d'arriver au résultat pour le nombre de combinaisons. Mettons d'abord les N objets en ordre. Il y a $N!$ façons de faire cela. Divisons chacun des $N!$ groupes de N objets en deux sous-groupes, un contenant les n premiers objets et l'autre les $N - n$ suivants. Dans les $N!$ séquences que j'ai formé au départ, il arrivera plusieurs fois que les n premiers objets seront les mêmes sauf pour l'ordre dans lequel ils apparaîtront. Il y a $n!$ façons de les ordonner. Pour chacun de ces ordres, il y a $(N - n)!$ façons d'ordonner les objets restant. Chacun des différents groupes de n objets, est donc répété $n!(N - n)!$ fois lorsqu'on compte toutes les permutations possibles des deux sous-groupes. Le nombre de groupes différents de n objets choisis parmi N sera donc $\frac{N!}{n!(N-n)!}$.

Exemple 1.9

On vérifie aisément qu'il y a trois façons de faire des groupes de deux objets lorsque ceux-ci sont choisis parmi trois. Ceci se vérifie explicitement à l'aide de l'exemple A,B,C donné plus haut ainsi qu'à l'aide de $3!/(2!1!) = 3 \times 2/2 = 3$.

Exercice 1.5

Prenez quatre objets différents, disons A,B,C,D. Écrivez au long les 24 façons de les ordonner et identifiez le nombre de groupes de deux objets qu'on peut former. Montrez que l'on retrouve bien le résultat que l'on déduirait de C_2^4 .

Exercice 1.6

Nous sommes dans une réunion de vingt personnes. Chacune donne la main à toutes les autres à l'arrivée. Combien de poignées de mains différentes seront échangées? Résolvez ce problème de deux façons différentes.

Exercice 1.7

À partir de N objets, je désire faire deux groupes différents. Le premier groupe contiendra n_1 objets, et le deuxième n_2 objets. Combien de possibilités y a-t-il? Montrez que si je veux faire i groupes contenant respectivement n_1, n_2, \dots jusqu'à n_i objets, alors dans le cas général il y a

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!(N - n_1 - n_2 - \dots - n_i)!} \quad (1.10)$$

façons de faire cela.

1.3.2 Binôme de Newton, un théorème pour établir les propriétés de la distribution binomiale

Dans cette section, nous démontrerons un petit théorème qui nous sera très utile dans la section suivante. En fait, même la dernière technique de preuve sera en partie réutilisée plus tard!

Les nombres C_n^N sont aussi connus sous le nom de «coefficients du binôme». Ce nom vient d'une formule découverte par Newton, «le *binôme de Newton*». Cette formule, que nous trouverons très utile plus tard, permet de développer rapidement un binôme $p + q$ à une puissance quelconque :

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N - n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.11)$$

Par définition

$$0! = 1$$

On peut prouver le résultat général binôme de Newton de plusieurs façons.

Preuve 1 : Considérez chacun des N termes $(p + q)$ comme s'ils étaient nos N objets. Il faut trouver combien il y a de façons d'obtenir le monôme $p^n q^{N-n}$ lorsqu'on fait le produit des N objets. C'est la même chose que de chercher le nombre de façons dont on peut diviser le groupe de N objets en deux sous-groupes, celui des p et celui des q , contenant chacun respectivement n et $N - n$ objets. Il y a C_n^N façons différentes de faire ces deux sous-groupes. Une façon est considérée différente si au moins un des N termes $(p + q)$ n'appartient pas au même groupe (p ou q).

Preuves alternatives

Preuve 2 : On peut prouver la formule du binôme par induction. Elle est facile à vérifier pour $N = 1$ et $N = 2$. Si la formule est vraie pour N , alors on peut vérifier qu'elle est vraie pour $N + 1$. (Exercice!)

Preuve 3 : Nous allons généraliser le truc suivant. Supposons qu'on ait un polynôme,

$$f(x) = a + bx + cx^2 + dx^3. \quad (1.12)$$

1. Introduction aux méthodes statistiques

Je peux trouver la valeur du coefficient de x^2 en dérivant deux fois le polynôme et en évaluant le résultat à $x = 0$. Soyons plus explicite. En dérivant deux fois je trouve

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = c + 3dx \quad (1.13)$$

puis en évaluant à $x = 0$, j'obtiens

$$\left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right|_{x=0} = c \quad (1.14)$$

On peut généraliser cette approche de la façon suivante. On veut trouver les coefficients a_n^N , supposés inconnus, du polynôme suivant

$$(p+q)^N = \sum_{k=0}^N a_k^N p^k q^{N-k} \quad (1.15)$$

On note l'identité suivante

$$\left. \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial p^n} p^k \right|_{p=0} = \begin{cases} 1 & \text{si } k = n \\ 0 & \text{si } k < n \end{cases} \quad (1.16)$$

La dérivée courbée indique une dérivée partielle, un concept que nous rencontrerons souvent dans ce cours. Lorsqu'on prend la dérivée partielle par rapport à p on dérive par rapport à p en gardant toutes les autres variables constantes, en particulier ici q . Pour trouver a_n^N il suffit d'appliquer l'opérateur $\frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial p^n} \frac{1}{(N-n)!} \frac{\partial^{N-n}}{\partial q^{N-n}}$ à $(p+q)^N$ puisque appliqué au membre de droite de l'Éq.(1.15) cet opérateur donnera la valeur zéro lorsqu'il agit sur un monôme $p^k q^{N-k}$ où $k \neq n$, alors qu'il donnera a_n^N lorsque $k = n$, comme on peut le voir à partir de l'Éq.(1.16). On trouve donc le résultat recherché,

$$a_n^N = \left(\frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial p^n} \right) \left(\frac{1}{(N-n)!} \frac{\partial^{N-n}}{\partial q^{N-n}} \right) (p+q)^N \quad (1.17)$$

$$= \frac{N!}{n!(N-n)!} = C_n^N \quad (1.18)$$

1.4 Exemples de distributions de probabilité

1.4.1 La marche aléatoire : distribution de probabilité binomiale⁵

Pour simplifier la discussion, on commence par la marche aléatoire en une dimension. Afin d'éviter les exemples d'alcoolique, considérons plutôt une particule qui se déplace en une dimension d'une distance ℓ puis fait une collision. Suite à cette collision, la particule repart à droite avec une probabilité p ou à gauche avec une probabilité q . On voit qu'il s'agit là d'un modèle d'application très générale en physique. Que ce soit pour la propagation des particules dans un gaz, ou de la lumière dans un milieu aléatoire, ou du mouvement Brownien, de simples généralisations du problème de

5. Reif, Secs.1.1 et 1.2

base nous permettront de traiter de plusieurs cas. Dans le langage des probabilités, p et q sont les probabilités à priori. En particulier,

$$p + q = 1 \quad (1.19)$$

puisque aller à gauche ou à droite donne toutes les possibilités après une collision. On veut calculer la probabilité de se retrouver à la distance

$$x = m\ell \quad (1.20)$$

après N pas.

En suivant nos règles élémentaires pour l'addition et la multiplication des probabilités, on peut facilement déduire le résultat suivant : La probabilité de faire un pas à droite, puis un pas à gauche est donnée par pq (règle du ET). Celle de faire un à gauche puis un à droite par qp . Celle d'avoir fait un pas à gauche et un à droite dans n'importe quel ordre (c'est à-dire avec à droite en premier OU à gauche en premier) est donné par la somme des probabilités pour les deux cas précédents (règle du OU) soit $2pq$.

On généralise ce raisonnement à un cas arbitraire. La probabilité de faire une marche aléatoire particulière avec disons n_1 pas à droite puis $N - n_1$ pas à gauche est $p^{n_1} q^{N-n_1}$ (c'est la règle du ET). Si on ne se préoccupe pas de l'ordre dans lequel les pas à droite et à gauche ont été pris mais qu'on ne veut que connaître la probabilité $W_N(n_1)$ qu'au total n_1 pas à droite et $N - n_1$ pas à gauche aient été faits, il nous suffit d'additionner (règle du OU) toutes les façons de faire n_1 pas à droite lorsqu'on fait N pas en tout soit,

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \quad (1.21)$$

Voilà! Cette expression, ainsi que la relation entre p et q Éq.(1.19) s'appelle la *distribution de probabilité binomiale*.

La probabilité d'être rendu à une distance x se calcule aisément par un changement de variable.

$$x = (n_1 - (N - n_1))\ell \quad (1.22)$$

$$n_1 = \frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{\ell} \right) \quad (1.23)$$

Substituant dans notre expression pour la probabilité d'obtenir n_1 nous avons

$$P_N(x) = W_N(n_1) = \frac{N!}{\frac{1}{2}(N + \frac{x}{\ell})! \frac{1}{2}(N - \frac{x}{\ell})!} p^{\frac{1}{2}(N + \frac{x}{\ell})} (1-p)^{\frac{1}{2}(N - \frac{x}{\ell})} \quad (1.24)$$

En d'autres mots, les changements de variable sont une affaire triviale pour les variables discrètes. Pour les variables continues, il faut faire plus attention comme nous le verrons plus loin.

Calcul des valeurs moyennes et de l'écart type pour la binomiale⁶

Nous devrions déjà commencer à développer un réflexe. On me donne une distribution de probabilité. Voilà, je vérifie qu'elle est normalisée et si ce n'est pas le cas je retourne l'objet pour défaut

6. Reif, Sec.1.4

1. Introduction aux méthodes statistiques

de manufacture. Puis, avec une distribution normalisée, je calcule quelques valeurs moyennes et l'écart-type, question de me donner une impression plus générale de cet objet. Allons-y.

Normalisation : C'est un petit calcul facile. J'utilise le binôme de Newton Éq.(1.11)

$$\sum_{n_1=0}^N W_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = (p+q)^N = 1. \quad (1.25)$$

La dernière égalité vient de la condition de normalisation $p+q=1$.

Valeur moyenne : Il faut calculer

$$\overline{n_1} = \sum_{n_1=0}^N n_1 W_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N n_1 \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}. \quad (1.26)$$

Pas facile à faire apparemment ! Il y a divers petits trucs qu'on peut utiliser pour se sortir du pétrin. On utilise continuellement ce genre de petit truc pour trouver une nouvelle intégrale lorsqu'une est connue en fonction d'un paramètre. Nous le ferons pour la gaussienne :

Fonction génératrice des moments

Méthode générale : On définit la fonction génératrice des moments ainsi

$$\overline{e^{an_1}} \equiv \sum_{n_1=0}^N W_N(n_1) e^{an_1}. \quad (1.27)$$

Cette fonction est utile car elle permet d'obtenir tous les moments à partir d'une dérivée, évaluée à $\alpha=0$. Par exemple,

$$\overline{n_1} = \left. \frac{\partial \overline{e^{an_1}}}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = \sum_{n_1=0}^N n_1 W_N(n_1). \quad (1.28)$$

Pour voir que c'est utile, il suffit de noter que la fonction génératrice des moments peut s'obtenir facilement à partir du théorème du binôme de Newton

$$\overline{e^{an_1}} \equiv \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} e^{an_1} q^{N-n_1} = (pe^\alpha + q)^N. \quad (1.29)$$

Nous pouvons vérifier que cette fonction génératrice permet de retrouver $\overline{n_1} = Np$. En effet

$$\begin{aligned} \overline{n_1} &= \left. \frac{\partial \overline{e^{an_1}}}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = \sum_{n_1=0}^N n_1 W_N(n_1) \\ &= \left. \frac{\partial (pe^\alpha + q)^N}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} \\ &= N(pe^\alpha + q)^{N-1} pe^\alpha \Big|_{\alpha=0} = Np. \end{aligned}$$

Nous pouvons aussi obtenir le résultat pour la variance ci-dessous en prenant deux dérivées par rapport à α pour obtenir $\overline{n_1^2}$. Notez que $\alpha=0$ à la fin seulement. La fonction génératrice est aussi discutée dans l'annexe 1.8. On peut calculer l'écart-type en utilisant le même truc :

$$\overline{n_1^2} = \left. \frac{\partial^2 \overline{e^{an_1}}}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha=0} = \sum_{n_1=0}^N n_1^2 W_N(n_1)$$

$$\begin{aligned}
 &= \left. \frac{\partial (N(p e^\alpha + q)^{N-1} p e^\alpha)}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} \\
 &= N(p e^\alpha + q)^{N-1} p e^\alpha + N(N-1)(p e^\alpha + q)^{N-2} (p e^\alpha)^2 \Big|_{\alpha=0} \\
 &= Np + (N^2 p^2 - N p^2)
 \end{aligned}$$

d'où

$$\overline{n_1^2} - \overline{n_1}^2 = Np - Np^2 = Npq$$

Remarque 1.8. *Méthode alternative : Moyenne : Revenant aux sommes, on constate que la somme donnant la condition de normalisation est connue en fonction des paramètres p et q quels qu'ils soient, c'est-à-dire même s'ils ne satisfont $p + q = 1$. Nous allons utiliser ceci à notre avantage. En effet,

$$n_1 p^{n_1} = p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1}) \quad (1.30)$$

où la dérivée courbée reviendra souvent. Cette dérivée courbée est la dérivée partielle que nous avons déjà rencontrée à la section précédente. Comme toujours, elle veut dire qu'on dérive par rapport à la variable indiquée, ici p , en gardant toutes les autres variables constantes. Ainsi, on ne dérive pas q par rapport à p . Celles-ci sont pour le moment considérées indépendantes. Utilisant ce simple résultat, on obtient donc,

$$\overline{n_1} = \sum_{n_1=0}^N n_1 \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1}) q^{N-n_1} \quad (1.31)$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} (p^{n_1}) q^{N-n_1} \right] = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1}. \quad (1.32)$$

Comme ce résultat est valable pour p et q arbitraires, substituons $q = 1 - p$ pour obtenir,

$$\boxed{\overline{n_1} = Np} \quad (1.33)$$

Écart type : C'est pas juste, vous connaissez tous les trucs! Après un peu d'amusement mathématique, on obtient

$$\boxed{(\Delta n_1)^2 \equiv \overline{n_1^2} - \overline{n_1}^2 = Npq} \quad (1.34)$$

Remarque 1.9. Le truc que nous venons d'utiliser, c'est-à-dire dériver la condition de normalisation $(p+q)^N$ par rapport à p pour trouver la valeur moyenne, est un truc d'une très grande généralité. Non seulement peut-on l'utiliser comme ci-dessous pour calculer l'écart type, on utilisera un truc tout à fait analogue pour calculer moyenne et écart type de la gaussienne et (en devoir) de la distribution de Poisson. En physique statistique, la fonction de partition Z jouera le rôle de $(p+q)^N$ et les dérivées de la fonction de partition (de son logarithme) nous donneront des valeurs moyennes de quantités observables, comme l'énergie disons. Nous venons donc d'apprendre un truc d'une très très grande utilité. C'est un bon investissement de faire tous les efforts ici pour le comprendre!

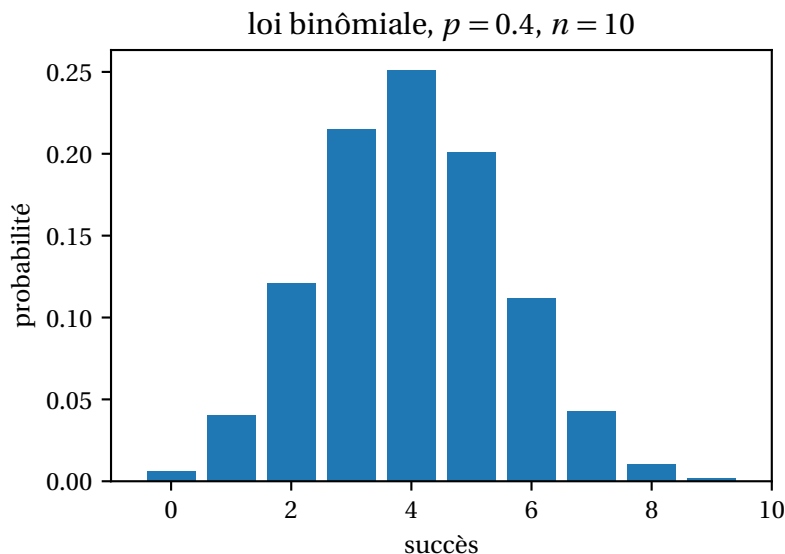


FIGURE 1.3
Distribution binomiale de valeur moyenne 4 et d'écart type 2.4.

Illustrations

Pour imaginer tout ça, voici à la Fig.(1.3) un exemple explicite de distribution de probabilité binomiale. La valeur moyenne ici est $Np = 4$ et l'écart type $\sqrt{Npq} = \sqrt{2.4} = 1.55$.

Un peu de résultats qualitatifs : Une chose importante à remarquer est que la largeur *relative* de la distribution de probabilité, c'est-à-dire

$$\frac{\sqrt{n_1^2 - \bar{n}_1^2}}{\bar{n}_1} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.35)$$

diminue avec le nombre de pas pris au total, N . C'est un résultat général des statistiques. Lorsqu'une variable aléatoire est la somme d'un grand nombre d'autres variables aléatoires indépendantes, l'incertitude relative sur la variable somme diminue avec la racine carrée du nombre de variables aléatoires dont elle est la somme. Ici, on peut considérer la distance parcourue comme une somme de N variables aléatoires. Nous reviendrons à cette discussion en fin de chapitre.

1.4.2 Distribution de probabilité gaussienne comme cas particulier de la binomiale

La petite discussion innocente de la fin de la section précédente a en fait de grandes répercussions. En effet, ce rétrécissement relatif de la distribution de probabilité implique que pour $N \rightarrow \infty$ nous obtiendrons éventuellement toujours la même distribution de probabilité. Ce n'est pas encore évident, mais regardons d'abord en image ce qui se passe. Nous allons faire des graphiques de la distribution de probabilité binomiale pour différentes valeurs de N . Afin de nous concentrer toujours autour de la région où la probabilité est maximale, nous allons mettre notre origine à Np . De plus, nous savons que la largeur de la distribution de probabilité augmentera comme \sqrt{Npq} . Nous contracterons donc l'abscisse par ce facteur de telle sorte que nous ayons toujours la même vue

relative. En d'autres mots, nous tracerons en abscisse $(n - Np)/\sqrt{Npq}$. La valeur de la probabilité au maximum décroît aussi avec N car dans un intervalle \sqrt{Npq} on retrouve la majeure partie de la probabilité totale. Comme le maximum n'est qu'un des points, sa probabilité décroîtra proportionnellement à \sqrt{Npq} . Nous porterons donc en ordonnée $P(n)/\sqrt{Npq}$ afin de garder la hauteur de cet axe à peu près fixe. Nous ne faisons pas ces changements d'échelle pour $N = 1$ afin d'illustrer la probabilité de départ tel quel. La Fig. 1.4 illustre donc la distribution de probabilité binomiale avec les changements d'échelle que nous venons de discuter en abscisse et en ordonnée.

Nous pouvons voir que nous atteignons une distribution limite. En d'autres mots, la forme de la distribution de probabilité, lorsque tracée avec les axes que nous nous sommes donnés, ne dépend plus de N . C'est le théorème de la limite centrale. L'outil moderne pour traiter analytiquement ce genre de genre théorème s'appelle le groupe de renormalisation.⁷ Cette méthode se retrouve dans la théorie moderne des transition de phase. Plutôt que de se lancer dans les grands théorèmes tout de suite, voyons analytiquement ce qui se passe effectivement avec notre binomiale. On commence la discussion par deux petits préliminaires mathématiques.

Remarque 1.10. *La «Gaussienne» a été découverte d'abord par De Moivre en 1733. Gauss l'a introduite dans l'analyse d'erreur en astronomie. La preuve qu'il en a donné s'est révélée fausse. C'est Laplace en 1810 qui a envoyé à l'Académie des Sciences un manuscrit prouvant le «théorème de la limite centrale» après avoir lu l'annexe dans laquelle Gauss décrit cette fonction.^{8 9}*

Développement asymptotique pour $N!$ et approximation pour N grand¹⁰

Considérons la limite N grand. On peut alors utiliser l'approximation suivante, connue sous le nom de formule de Stirling, que nous prouvons à la section 1.7 :

$$\lim_{N \text{ grand}} N! \approx \exp\left(N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)\right) \quad (1.36)$$

$$\approx \sqrt{2\pi N} \exp(N \ln N - N) \quad (1.37)$$

Remarque 1.11. *En attendant la preuve formelle de ce résultat, présentée à fin du chapitre, on peut se convaincre de sa validité approximative à partir de l'argument suivant.*

$$\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \simeq \int_1^N (\ln x) dx \simeq N \ln N - N \quad (1.38)$$

Remarque 1.12. *La formule de Stirling marche très bien même pour des N relativement petits, comme on peut s'en convaincre à partir des résultats numériques suivants : Même pour $N = 1$ on a .92214 à partir de la formule approximative. Pour $N > 10$ on a déjà environ 1% de précision, comme le montre le tableau suivant.*

7. La distribution limite s'appelle un point fixe dans le jargon du groupe de renormalisation.

8. Mlodinow, p.137 et suivantes.

9. Il est recommandé de dire "Théorème central limite" car c'est le théorème qui est central et non la limite, mais nous utiliserons ici «Théorème de la limite centrale».

10. Reif, Sec. 1.5

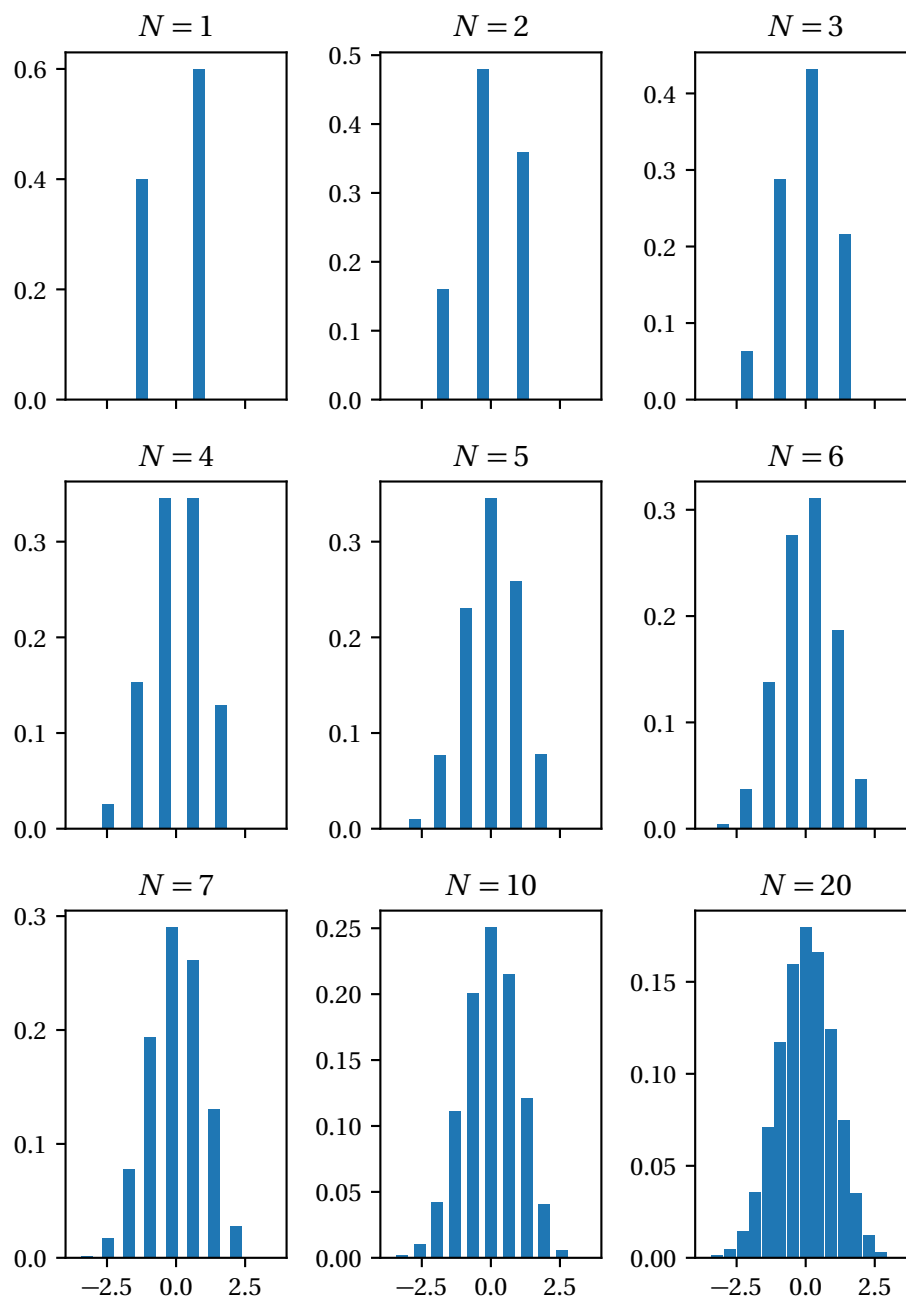


FIGURE 1.4

Convergence de la binomiale vers la gaussienne pour diverses valeurs de N . L'ordonnée est $P(n)\sqrt{Npq}$ et l'abscisse $(n - Np) / \sqrt{Npq}$

N	$N!$	$\exp\left(N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)\right)$
2	2	1,919
3	6	5,8362
4	24	23,506
5	120	118,02
6	720	710,08
7	5 040	4 980,4
8	40 320	39 902
9	$3,6288 \times 10^5$	$3,5954 \times 10^5$
10	$3,6288 \times 10^6$	$3,5987 \times 10^6$

Quelle est la meilleure stratégie pour trouver une approximation analytique pour la binomiale lorsque N est grand? C'est évidemment d'organiser un développement de Taylor qui utilise la petitesse de $1/N$. Rappelons-nous que c'est autour du maximum de $W_N(n_1)$ qu'il faut travailler et que ce maximum est situé à $n_1 = Np$, c'est à dire à une valeur de n_1 qui est d'ordre N . Une approche directe serait de faire un développement de Taylor autour du maximum. Nous verrons que ce n'est pas vraiment une bonne stratégie. En effet, la distribution de probabilité a une largeur qui augmente comme \sqrt{N} , autrement dit même en développant autour du maximum la valeur de $n_1 - Np$ peut être très grande, ce qui n'est pas très confortable pour une série de Taylor.

Une meilleure stratégie consiste à remarquer que n_1 se trouve dans l'exposant. C'est donc mieux de développer le logarithme de la binomiale en puissances de n_1 . En plus, le logarithme est une fonction monotone donc un maximum du logarithme donnera un maximum de la fonction. On le voit aussi à partir de $\frac{d \log[f(x)]}{dx} = \frac{df(x)/dx}{f(x)} = 0$. Et le logarithme varie plus lentement.

Utilisant la formule de Stirling sous la forme Éq.(1.37) pour expliciter un peu la forme de $W_N(n_1)$ on voit, utilisant $\exp(\frac{1}{2} \ln x) = \sqrt{x}$,

$$W_N(n_1) = \left[\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \right] \approx \sqrt{\frac{2\pi N}{2\pi n_1 2\pi (N-n_1)}} \exp \left[\ln(p^{n_1} q^{N-n_1}) + N \ln N - \underline{N} - \underline{n_1} \ln n_1 + \underline{n_1} - (N-n_1) \ln(N-n_1) + \underline{(N-n_1)} \right]. \quad (1.39)$$

Les termes soulignés se simplifient. Regroupons ensuite les termes d'ordre le plus bas en n_1 , soit $\ln(n_1)$:

$$W_N(n_1) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n_1 (N-n_1)}} \exp \left[n_1 \ln p + (N-n_1) \ln q + N \ln N - n_1 \ln n_1 - (N-n_1) \ln(N-n_1) \right] \equiv \sqrt{\frac{N}{2\pi n_1 (N-n_1)}} \exp g_N(n_1). \quad (1.40)$$

1. Introduction aux méthodes statistiques

La dernière équation définit $g_N(n_1)$. Le préfacteur est une fonction algébrique de n_1 dont la valeur autour de $n_1 = Np$ ne varie que sur des intervalles d'ordre N . Le facteur exponentiel est évidemment beaucoup plus sensible aux variations de n_1 . Commençons donc par développer l'argument de l'exponentielle $g_N(n_1)$ autour du maximum $\partial g(n_1)/\partial n_1|_{n_1^{\max}} = 0$. Le maximum de l'exponentielle est situé au même endroit que le maximum de son argument. Le développement prend la forme

$$g_N(n_1) = g_N(n_1^{\max}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 g_N(n_1)}{dn_1^2} (n_1 - n_1^{\max})^2 + \dots \quad (1.41)$$

la valeur de n_1^{\max} étant donnée par la solution de

$$\left. \frac{\partial g_N(n_1)}{\partial n_1} \right|_{n_1^{\max}} = \ln p - \ln q - \ln n_1^{\max} + \ln(N - n_1^{\max}) = 0 \quad (1.42)$$

et la dérivée seconde étant obtenue de

$$\left. \frac{\partial^2 g_N(n_1)}{\partial n_1^2} \right|_{n_1^{\max}} = \left[-\frac{1}{N - n_1} - \frac{1}{n_1} \right] \Big|_{n_1^{\max}} \quad (1.43)$$

On remarque que chaque dérivée successive est plus petite que la précédente par un facteur $1/n_1^{\max} \propto 1/N$. La série de Taylor Éq.(1.41) converge donc rapidement.

Il ne reste plus qu'à évaluer chacun des termes entrant dans la série de Taylor Éq.(1.41) pour l'argument de l'exponentielle. La solution de l'Éq.(1.42) pour le maximum s'obtient à partir de

$$\ln\left(\frac{p}{q}\right) = \ln\left(\frac{n_1^{\max}}{N - n_1^{\max}}\right) \quad (1.44)$$

dont la solution, utilisant $q = 1 - p$, est $n_1^{\max} = Np$. Substituant ce résultat dans l'expression pour la dérivée seconde Éq.(1.43), on a

$$\left[-\frac{1}{N - n_1} - \frac{1}{n_1} \right] \Big|_{n_1^{\max}} = -\frac{1}{N} \left(\frac{1}{1 - p} + \frac{1}{p} \right) = -\frac{1}{N} \frac{1}{pq} \quad (1.45)$$

alors que le terme

$$g_N(n_1) = [n_1 \ln p + (N - n_1) \ln q + N \ln N - n_1 \ln n_1 - (N - n_1) \ln(N - n_1)] \quad (1.46)$$

s'annule pour $n_1 = n_1^{\max}$ comme on peut le voir à partir de

$$\begin{aligned} -n_1^{\max} \ln n_1^{\max} - (N - n_1^{\max}) \ln(N - n_1^{\max}) &= -Np \ln Np - Nq \ln Nq \\ &= -N \ln N - Np \ln p - Nq \ln q \end{aligned} \quad (1.47)$$

Approximation pour $W_N(n_1)$: Substituant le résultat de tous ces calculs pour l'argument de l'exponentielle Éq.(1.41) dans l'équation de départ Éq.(1.40) on obtient

$$\lim_{N \text{ grand}} W_N(n_1) \approx \sqrt{\frac{N}{2\pi n_1(N - n_1)}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(n_1 - Np)^2}{Npq}\right). \quad (1.48)$$

Lorsque $n_1 = Np \pm \sqrt{Npq}$, l'exponentielle chute d'un facteur $e^{-1/2}$ par rapport à sa valeur au maximum. Par contre, la valeur du préfacteur n'a changé que par un facteur d'ordre $(1 + \mathcal{O}(1/\sqrt{N}))$ ce

qui est négligeable. C'est donc une excellente approximation d'évaluer le préfacteur au maximum, ce qui nous laisse la forme asymptotique suivante à l'ordre dominant

$$\lim_{N \text{ grand}} W_N(n_1) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N p q}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(n_1 - N p)^2}{N p q}\right) \quad (1.49)$$

$$\lim_{N \text{ grand}} W_N(n_1) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta n_1)^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(n_1 - \bar{n}_1)^2}{(\Delta n_1)^2}\right) \quad (1.50)$$

Remarque 1.13. La dernière façon d'écrire la distribution de probabilité dans cette limite suggère que le résultat est plus général que sa dérivation. Nous reviendrons là-dessus.

Remarque 1.14. *Comment justifie-t-on d'avoir négligé les autres termes dans le développement de l'argument de l'exponentielle ? En prenant une dérivée additionnelle de l'Eq.(1.43) on voit que le terme suivant dans l'exponentielle aurait eu la forme

$$\sim \frac{1}{N^2} (n_1 - N p)^3 \quad (1.51)$$

or, pour $n_1 = N p + \sqrt{N p q}$, déjà $W_N(n_1)$ est réduit d'un facteur $\exp(-1/2)$ par rapport à sa valeur au maximum, ce qui n'est qu'une autre manifestation de l'étroitesse relative de la distribution de probabilité. Le terme suivant n'ajouterait qu'une correction d'ordre

$$\frac{1}{N^2} (\sqrt{N p q})^3 \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.52)$$

à l'argument de l'exponentielle, i.e. on trouverait que $W_N(n_1)$ est réduit au total d'un facteur

$$\exp(-1/2 + O(1/\sqrt{N})) .$$

On néglige donc ces corrections dans la limite $N \rightarrow \infty$. Pour $n_1 = N p + O(N)$ la binomiale originale est très différente de la gaussienne, mais par contre la valeur de la probabilité est tellement petite ($\sim \exp(-N)$) que ces corrections ne peuvent changer aucune valeur moyenne de façon importante.

Remarque 1.15. *Cela aurait été une très mauvaise idée de développer directement l'exponentielle plutôt que de développer son argument $g_N(n_1)$. En effet, soit

$$\exp\left(-\frac{a}{N} (n_1 - N p)^2 + \frac{b}{N^2} (n_1 - N p)^3 + \dots\right) \quad (1.53)$$

où a et b sont des constantes de l'ordre de l'unité. Même pour $n_1 = N p + 10\sqrt{N}$ le premier terme de l'argument de l'exponentielle $\frac{a}{N} (n_1 - N p)^2 \simeq 100a$ est une bonne approximation puisque le terme suivant dans l'argument est plus petit par un facteur $1/\sqrt{N}$, tel que mentionné dans la remarque précédente. Cependant, le développement de l'exponentielle elle-même en puissances de $(n_1 - N p)$ ne converge que pour une série très longue lorsque $\frac{a}{N} (n_1 - N p)^2 \simeq 100a$.

Remarque 1.16. *Symétrie : La distribution de probabilité gaussienne que nous avons obtenue est symétrique (paire) par rapport à la valeur moyenne et ce même si la distribution de départ, la binomiale, n'est pas symétrique autour de la moyenne lorsque $p \neq q$. On peut voir à partir de la remarque précédente que les premières contributions qui briseraient la symétrie par rapport à la valeur moyenne

1. Introduction aux méthodes statistiques

viennent du terme en $(n_1 - Np)^3$ et que ceux-ci sont d'ordre $1/N$ plus petits que le terme dominant. Ils sont donc négligeables dans la limite N grand. Dans le jargon du groupe de renormalisation, «l'asymétrie est non-pertinente». Cette «disparition» de l'asymétrie suggère que beaucoup de détails de la distribution de départ (ici la binomiale) n'ont pas d'importance pour la distribution obtenue dans la limite N grand. Le théorème de la limite centrale prouve que c'est le cas. Nous discuterons un peu plus en détails de ce théorème dans la section sur le marche aléatoire et la loi des grands nombres. Une preuve complète se trouve à la section 1.9.

Remarque 1.17. *Si l'écart type est suffisamment grand (ce qui est le cas si N est grand) cette forme approximative de la binomiale donne une distribution de probabilité qui est normalisée, à condition de pouvoir négliger des termes exponentiellement petits. En effet, en utilisant la formule de sommation de Poisson¹¹

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\theta e^{2\pi i n \theta} f(\theta) \quad (1.54)$$

on peut prouver que pour $\overline{(\Delta n_1)^2} \gtrsim 1$

$$\sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(n_1 - \overline{n_1})^2}{\overline{(\Delta n_1)^2}}\right) = \sqrt{2\pi \overline{(\Delta n_1)^2}} \left(1 + 2e^{-2\pi^2 \overline{(\Delta n_1)^2}} + \dots\right) \quad (1.55)$$

1.4.3 Limite du continu et distribution de probabilité gaussienne¹²

On sait déjà d'après les tracés de la binomiale que nous avons faits plus tôt que dans la limite $N \rightarrow \infty$ la probabilité ne change plus tellement lorsque n_1 change de n_1 à $n_1 + 1$. En effet, il faut que n_1 change beaucoup, soit de l'ordre de \sqrt{Npq} , pour que le changement soit appréciable. Les courbes suggèrent aussi que dans la limite $N \rightarrow \infty$ une version continue de la distribution de probabilité devient naturelle. La probabilité que n_1 soit compris entre n_1 et $n_1 + dn_1$ est alors simplement égale environ à $W_N(n_1) dn_1$. Par exemple, si $dn_1 = 4$ la probabilité est égale à quatre fois la probabilité évaluée à n_1 .

On peut rendre tout ça encore plus naturel lorsqu'il s'agit de décrire une vraie marche aléatoire. Pour un pas de grandeur ℓ à chaque déplacement, on a que le déplacement x est donné comme à l'équation Éq.(1.22) par

$$x = (n_1 - (N - n_1))\ell \quad (1.56)$$

soit le nombre de pas à droite n_1 moins le nombre de pas à gauche $(N - n_1)$ fois le déplacement ℓ à chaque pas. Substituant alors

$$n_1 = \frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{\ell}\right) \quad (1.57)$$

dans l'équation pour la binomiale Éq.(1.50) dans la limite $N \rightarrow \infty$ on obtient,

$$W_N(n_1) dn_1 = W_N(x) \frac{dx}{2\ell} \equiv \mathcal{P}(x) dx \quad (1.58)$$

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{2\ell \sqrt{2\pi Npq}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\left(\frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{\ell}\right) - Np\right)^2}{Npq}\right) \quad (1.59)$$

11. Le Bellac, p.161

12. Reif, Sec. 1.6

Multipliant numérateur et dénominateur de l'argument de l'exponentielle par $(2\ell)^2$, ce dernier résultat se réécrit avec les définitions

$$\mu \equiv 2N\ell p - N\ell = N\ell(p - q) \quad (1.60)$$

$$\sigma \equiv 2\ell \sqrt{Npq} \quad (1.61)$$

sous la forme générique suivante

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2}\right) \quad (1.62)$$

Définition 1.6. La quantité $\mathcal{P}(x)$ est une *densité* de probabilité, c'est-à-dire qu'il faut multiplier par dx pour obtenir une probabilité.

Remarque 1.18. La forme particulière de $\mathcal{P}(x)$ trouvée ci-dessus s'appelle la *distribution de probabilité gaussienne* ou encore, en statistiques ou dans bien d'autres domaines, la *distribution de probabilité normale*.

Remarque 1.19. À partir de la relation (1.56) entre déplacement et nombre de pas à droite, soit $x = 2n_1\ell - N\ell$, on a bien $\langle x \rangle = 2\langle n_1 \rangle\ell - N\ell = \ell(2Np - N) = \mu$. De façon analogue, on utilise pour la variance $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = (2\ell)^2 \langle (n_1 - \langle n_1 \rangle)^2 \rangle = (2\ell)^2 Npq$.

On s'attend à ce que μ soit la valeur moyenne du déplacement puisque c'est la valeur qu'on trouve en substituant $n_1 = Np$ dans l'équation Éq.(1.56). De même pour l'écart type, on s'attend à ce qu'il soit égal à σ puisque $dx = 2\ell dn_1$ et que l'écart type en n_1 soit égal à \sqrt{Npq} . Puisque nous avons bien développé le réflexe de calculer valeur moyenne et écart type, vérifions ceci explicitement.

Moyennes calculées dans le continu : Tout d'abord une remarque générale. Pour une probabilité quelconque $P(n_1)$, lorsqu'on passe dans le continuum, les sommes discrètes deviennent des intégrales, comme on peut le voir en utilisant la limite habituelle pour définir une somme à partir d'une intégrale

$$\sum_{n_1} P(n_1) \dots \rightarrow \int dx \mathcal{P}(x) \dots \quad (1.63)$$

Donc, en particulier pour n'importe quelle valeur moyenne d'une fonction de la variable aléatoire on a

$$\sum_{n_1} P(n_1) f(n_1) \rightarrow \int dx \mathcal{P}(x) f(x)$$

Normalisation : Pour vérifier la normalisation de la normale Éq.(1.59) nous devons vérifier que

$$\int dx \mathcal{P}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2}\right) dx = 1. \quad (1.64)$$

1. Introduction aux méthodes statistiques

Notez que les bornes ont été prises de $-\infty$ à ∞ parce que la distance la plus grande possible à droite est $x_{\max} = N\ell$ alors qu'elle est $-N\ell$ à gauche, ce qui donne bien les bornes d'intégration que nous avons choisies dans la limite $N \rightarrow \infty$.

Pour vérifier la normalisation, il suffit d'utiliser le truc suivant ¹³. On veut évaluer

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (1.65)$$

Pour ce faire, on évalue le carré de cette intégrale et on prend la racine carrée à la fin. En effet, en changeant en coordonnées polaires, le carré de l'intégrale est facile à faire, comme on peut le voir dans ce qui suit

$$\begin{aligned} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx \right]^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dx dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} dx dy \\ &= \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} r dr e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \\ &= 2\pi \sigma^2 \int_0^{\infty} \frac{r dr}{\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \\ &= -2\pi \sigma^2 e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \Big|_0^{\infty} \\ &= 2\pi \sigma^2. \end{aligned} \quad (1.66)$$

En prenant la racine carrée, on voit qu'on a prouvé que la condition de normalisation Éq.(1.64) est en effet satisfaite. (Il faut évidemment faire le changement de variable $x \rightarrow x + \mu$.)

Remarque 1.20. Le changement d'ordre d'intégration est semblable ici à l'utilisation de la distributivité du produit sur la somme, lorsqu'exprimé en variables discrètes. Les conditions précises pour que ce changement de variables soit possible est donné par le [théorème de Fubini](#).

1.4.4 Fonction génératrice des moments pour la gaussienne

La fonction génératrice des moments pour la gaussienne se calcule facilement sachant, une fois de plus, l'intégrale qui donne la normalisation. En effet, cette fonction génératrice est donnée par

$$\langle e^{ax} \rangle = \int \mathcal{P}(x) e^{ax} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2} + ax\right) dx. \quad (1.67)$$

13. Reif, annexe A2

L'intégrale se fait en complétant le carré dans l'argument de l'exponentielle et en utilisant l'intégrale qui donne la normalisation. On obtient

$$\exp\left[\alpha\mu + \frac{1}{2}\alpha^2\sigma^2\right], \quad (1.68)$$

d'où on déduit,

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \mu \\ \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 &= \sigma^2. \end{aligned} \quad (1.69)$$

tel que prouvé ci-dessous. Étant donné la forme de la fonction génératrice, on voit au tous les moments ne dépendront que de la moyenne et de la variance. C'est une propriété caractéristique de la gaussienne. On dit que la gaussienne n'a que deux cumulants, le premier μ et le second σ^2 . Le problème 1.25 définit ce que sont les cumulants. Une définition générale apparaît aussi dans la Section 1.8.

Preuve : On peut écrire l'expression précédente sous la forme

$$\exp(\alpha\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2} + \alpha(x-\mu)\right) dx \quad (1.70)$$

puis compléter le carré dans l'exposant

$$= \exp\left(\alpha\mu + \frac{1}{2}\alpha^2\sigma^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{(x-\mu)}{\sigma} + \alpha\sigma\right)^2\right) dx. \quad (1.71)$$

Le préfacteur $\exp\left(\frac{1}{2}\alpha^2\sigma^2\right)$ permet d'enlever le terme additionnel que nous avons introduit à droite en complétant le carré. Il suffit ensuite de remarquer qu'on peut déplacer l'origine des $x \rightarrow x + \mu - \alpha\sigma^2$ et puisque x va de moins l'infini à l'infini, les bornes d'intégration ne changent pas. L'intégrale est donc égale à l'unité, ce qui prouve ce qu'on cherchait.

C.Q.E.D.

Remarque 1.21. On peut aussi proposer une méthode pour obtenir la variance qui ressemble à ce que nous ferons pour l'ensemble canonique au Chapitre 7. Soit

$$\mathcal{P}(x) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) dx}. \quad (1.72)$$

La variance est donnée par

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 \mathcal{P}(x) dx &= \frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{2\sigma^2}\right)} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) dx \right] \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) dx}. \end{aligned} \quad (1.73)$$

1. Introduction aux méthodes statistiques

Remarque 1.22. *Méthode alternative : Moyenne : Pour calculer la valeur moyenne, on procède par un simple changement de variable et on utilise ensuite la condition de normalisation et le fait que l'intégrale de $-\infty$ à ∞ d'une fonction impaire s'annule. En effet,*

$$\begin{aligned}\int dx \mathcal{P}(x) x &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x+\mu}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x)^2}{\sigma^2}\right) dx \\ &= 0 + \mu \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x)^2}{\sigma^2}\right) dx \\ &= \mu .\end{aligned}\tag{1.74}$$

Écart type : ¹⁴ On utilise le même truc qu'avec la binomiale, c'est-à-dire qu'on dérive le résultat qu'on a obtenu dans le calcul de la normalisation et on dérive par rapport à σ^2 . Plus précisément

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{2\pi\sigma^2}\tag{1.75}$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^3} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{\partial}{\partial \sigma} (\sqrt{2\pi}\sigma)\tag{1.76}$$

ou encore

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{2\pi}\sigma^3$$

de telle sorte que

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 \mathcal{P}(x) dx = \sigma^2\tag{1.77}$$

tel que prévu, cette équation nous donne l'écart type σ en prenant la racine carré de la variance.

Voici à quoi ressemble une gaussienne, Fig.(1.5), ayant la même valeur moyenne et le même écart type que la binomiale illustrée à la figure (1.3).

* *Probabilité cumulative (fonction de répartition) et fonction erreur :* ¹⁵ Pour se familiariser un peu avec la gaussienne, demandons-nous la question suivante. Soit une variable aléatoire x décrite par une distribution de probabilité normale de moyenne μ et d'écart type σ . Quelle est la probabilité que la variable x prenne des valeurs situées à $\pm\sigma$ de la valeur moyenne?

La réponse à cette question s'obtient en se souvenant que la probabilité que la variable prenne une valeur dans l'intervalle dx est donnée par $\mathcal{P}(x) dx$. Sur un intervalle qui n'est pas infinitésimal, il suffit donc d'intégrer. On trouve donc que la réponse à la question demandée s'obtient en évaluant l'intégrale suivante, ce qui se fait par des changements de variables simples

$$\int_{\mu-\sigma}^{\mu+\sigma} dx \mathcal{P}(x) = \int_{\mu-\sigma}^{\mu+\sigma} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right)$$

14. Reif, Annexe A.4

15. Reif, Annexe A.5

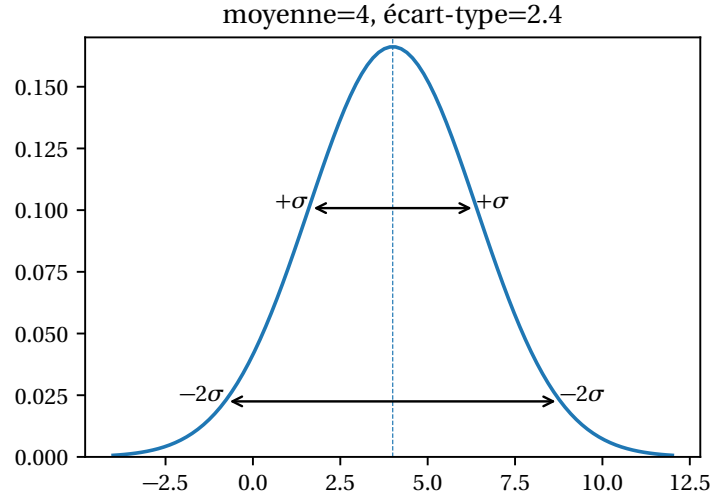


FIGURE 1.5
Distribution gaussienne de moyenne 4 et d'écart type 2.4.

$$\begin{aligned}
 &= \int_{-\sigma}^{\sigma} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x)^2}{\sigma^2}\right) \\
 &= \int_{-1/\sqrt{2}}^{1/\sqrt{2}} dz \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1/\sqrt{2}} dz \exp(-z^2) \\
 &= \operatorname{erf}(1/\sqrt{2}) = .68269
 \end{aligned} \tag{1.78}$$

où nous avons utilisé la définition de la fonction d'erreur, soit

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y dz \exp(-z^2) \tag{1.79}$$

Cette fonction est tabulée et on connaît des développements asymptotiques dans différentes limites. La leçon importante est que, pour une gaussienne, environ les deux tiers des valeurs probables de x se trouvent à l'intérieur de $\pm\sigma$ de la moyenne. Mais attention, la chute est brutale. Pour $\pm 2\sigma$ on trouve $\operatorname{erf}(\sqrt{2}) = .9545$ (i.e. environ 19/20 comme on entend à la télé...) et pour $\pm 3\sigma$, on a $\operatorname{erf}(3/\sqrt{2}) = .9973$, soit une probabilité plus faible que 3/1000 de se trouver à l'extérieur d'un intervalle $\pm 3\sigma$ de la moyenne.

Remarque 1.23. *Probabilité cumulative : En général on appelle la quantité*

$$\mathbb{P}(x) = \int_{-\infty}^x \mathcal{P}(x) dx \tag{1.80}$$

la “probabilité cumulative”. Cette quantité $\mathbb{P}(x)$ est la probabilité (et non la densité de probabilité) pour que la variable aléatoire prenne une valeur plus petite que x . Dans le cas de la gaussienne, il est

facile de voir que la probabilité cumulative est simplement reliée à la fonction d'erreur. Évidemment, $\mathbb{P}(x)$ est comprise entre 0 et 1.

1.5 Changements de variables pour les distributions de probabilité continues

Nous nous permettons une légère digression ¹⁶ avant de retourner à notre problème principal, soit celui de la marche aléatoire. Nous nous posons le problème suivant. Soit une variable aléatoire continue u et une fonction de cette variable aléatoire $\phi(u)$. Sachant la densité de probabilité pour la variable u , quelle est celle pour la variable ϕ ? Pour répondre à cette question, il suffit de noter que la probabilité de tomber dans un intervalle du , soit $\mathcal{P}(u)du$ doit être égale à la probabilité de tomber dans l'intervalle correspondant $d\phi$. Plus spécifiquement,

$$\mathcal{W}(\phi)d\phi = \mathcal{P}(u)du \quad (1.81)$$

On serait donc porté à écrire

$$\mathcal{W}(\phi) = \mathcal{P}(u) \frac{du}{d\phi} ? \quad (1.82)$$

comme nous l'avons fait plus haut aux Éqs.(1.58)(1.56). Cependant, pour un changement de variable quelconque, il se peut que $du/d\phi$ soit négatif. Or, on veut que $\mathcal{W}(\phi)$ soit positif pour avoir l'interprétation d'une densité de probabilité. En choisissant toujours des $d\phi$ positifs pour l'intégration on trouve,

$$\mathcal{W}(\phi) = \mathcal{P}(u) \left| \frac{du}{d\phi} \right| \quad (1.83)$$

Pour être plus spécifique, prenons un exemple simple.

Exemple 1.10

Soit le changement de variable suivant avec $a > 0$,

$$\phi = -au \quad (1.84)$$

alors, en ramenant les bornes d'intégration sur $d\phi$ pour qu'elles soient du plus petit au plus grand et en utilisant la formule de changement de variable standard pour les intégrales, on retrouve le résultat recherché Éq.(1.83) comme le démontrent les manipulations qui suivent,

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 du \mathcal{P}(u) &= \int_a^{-a} d\phi \frac{du}{d\phi} \mathcal{P}(u) \\ &= \int_{-a}^a d\phi \left(-\frac{du}{d\phi} \right) \mathcal{P}(u) \\ &= \int_{-a}^a d\phi \left| \frac{du}{d\phi} \right| \mathcal{P}(u) \end{aligned}$$

16. Reif. Sec. 1.8

$$= \int_{-a}^a d\phi \mathcal{W}(\phi) \quad (1.85)$$

Le changement de signe entre du et $d\phi$ est compensé par le changement de direction d'intégration. C'est pourquoi c'est toujours la valeur absolue de $\frac{du}{d\phi}$ qui intervient. Graphiquement, le tout peut être représenté comme à la figure (1.6). La probabilité est la même dans l'intervalle du ou dans l'intervalle $d\phi$ mais, pour $\phi = -2u$ la densité de probabilité $\mathcal{P}(u)$ pour u , est deux fois plus grande que celle pour ϕ , soit $\mathcal{P}(u) = 2 \times \mathcal{W}(\phi)$, parce que l'intervalle du correspondant à $d\phi$ est deux fois plus petit.

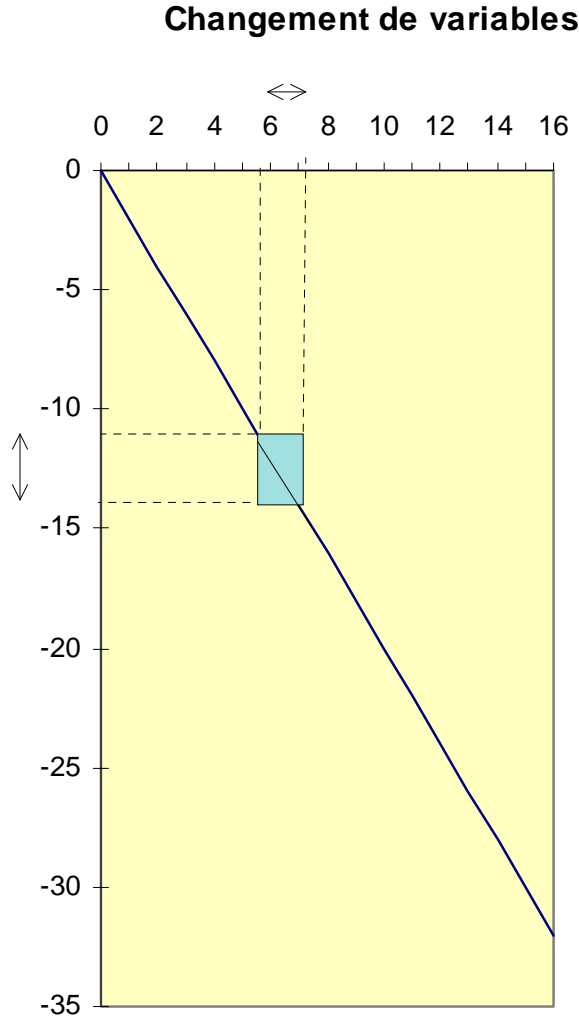


FIGURE 1.6

Changement de variables $\phi = -2u$, avec u sur l'axe horizontal, et ϕ sur l'axe vertical.

Et voilà. Il y a cependant une complication additionnelle encore. Il se peut que le changement de variable ne soit pas biunivoque. En d'autres mots, il se pourrait que deux valeurs différentes de u correspondent à la même valeur de ϕ .

Exemple 1.11

Soit le changement de variable $\phi = a u^2$. Dans cet exemple, les valeurs négatives et positives de u donnent la même valeur de ϕ . On aurait dans ce cas que $\mathcal{W}(\phi) = 2\mathcal{P}(u) \left| \frac{du}{d\phi} \right|$ puisque deux intervalles disjoints nous donnent le même intervalle $d\phi$. Ceci est représenté graphiquement à la Fig.(1.7)

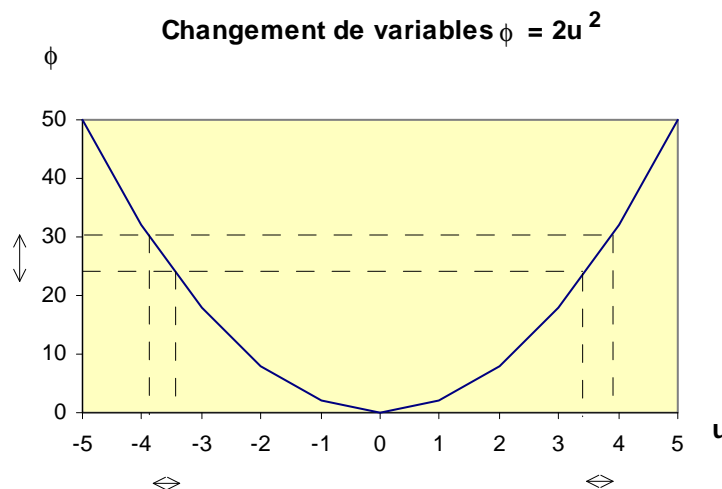


FIGURE 1.7
Changement de variables $\phi = 2u^2$.

Dans l'exemple précédent, il y a deux façons différentes d'obtenir le même ϕ . Le facteur 2 reflète donc la règle du OU pour des événements complémentaires. De façon plus générale, lorsque la transformation entre ϕ et u n'est pas biunivoque, il faut tenir compte de toutes les valeurs de u qui donnent le même ϕ .

Remarque 1.24. Le résultat pour une transformation générale $\phi(u)$ est que s'il y a n valeurs de u , notées u_i ($i = 1, 2, \dots, n$), correspondant à une valeur de ϕ donnée, alors

$$\mathcal{W}(\phi) = \sum_{i=1}^n \mathcal{P}(u_i) \left| \frac{du}{d\phi} \right|_{u_i} \quad (1.86)$$

Voici maintenant un exemple, tiré textuellement de Reif, qui contient les deux difficultés mentionnées ci-dessus et qui nous sera très utile dans le chapitre suivant :

Exemple 1.12

Soit un vecteur bidimensionnel r de longueur fixe mais d'orientation aléatoire. La probabilité à priori que le vecteur pointe dans la direction θ est donnée par

$$\mathcal{P}(\theta) d\theta = \frac{d\theta}{2\pi} \quad (1.87)$$

Quelle est la probabilité que la composante

$$x = |r| \cos \theta$$

1.5. Changements de variables pour les distributions de probabilité continues

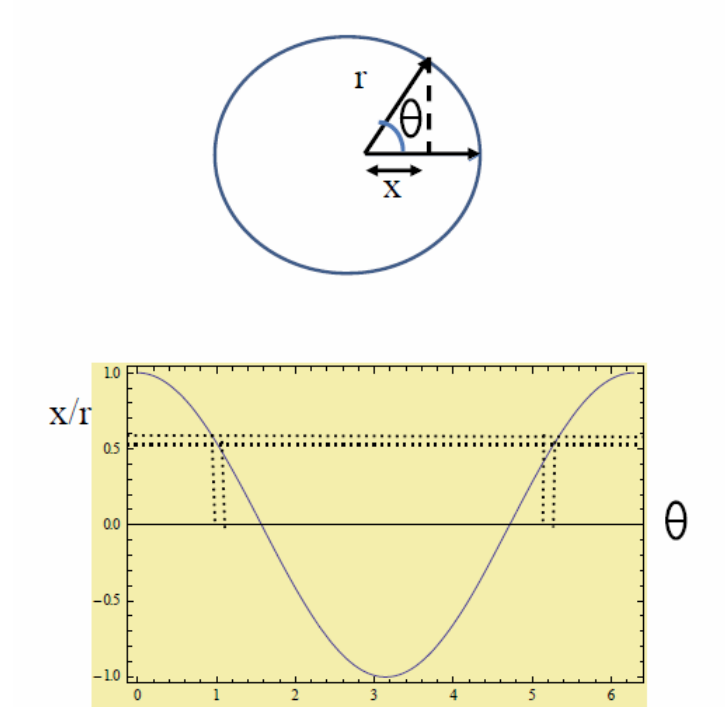


FIGURE 1.8
Changement de variables, d'un angle à la projection du vecteur.

1. Introduction aux méthodes statistiques

du vecteur prenne une valeur donnée?

Ce problème est illustré à la figure (1.8). Notons d'abord que les valeurs négatives et positives de θ donnent la même valeur de x . On a donc,

$$\mathcal{W}(x) = 2\mathcal{P}(\theta) \left| \frac{d\theta}{dx} \right| = \frac{1}{\pi} \left| \frac{d\theta}{dx} \right| \quad (1.88)$$

et on peut calculer la dérivée comme d'habitude

$$\left| \frac{dx}{d\theta} \right| = |r| |\sin \theta| = |r| \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = |r| \sqrt{1 - \frac{x^2}{|r|^2}} \quad (1.89)$$

de telle sorte que finalement, comme $|d\theta/dx| = |dx/d\theta|^{-1}$, alors

$$\mathcal{W}(x) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{|r|^2 - x^2}} & ; \text{ pour } -|r| \leq x \leq |r| \\ 0 & ; \text{ autrement} \end{cases} \quad (1.90)$$

Notez que, contrairement à une probabilité, une «densité» de probabilité peut diverger, ce qui est le cas ici pour $x = \pm|r|$. Tant que la divergence est intégrable, il n'y a évidemment pas de problème.

Remarque 1.25. **En terminant, on peut discuter brièvement le cas de plusieurs variables de façon tout à fait analogue. Soit une densité de probabilité conjointe pour deux variables, c'est-à-dire que la probabilité de trouver à la fois x et y dans l'intervalle $dx dy$ est donnée par $\mathcal{P}(x, y) dx dy$. Alors, si on fait le changement de variables $u(x, y)$ et $v(x, y)$, la densité de probabilité pour les variables u et v se trouve en utilisant la formule de changement de variable pour les intégrales, soit*

$$\mathcal{W}(u, v) = \mathcal{P}(x, y) \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \right| \quad (1.91)$$

où le jacobien $\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}$ comme d'habitude est défini par

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \det \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{bmatrix} \quad (1.92)$$

Les problèmes reliés au fait que la transformation n'est peut-être pas biunivoque sont réglés de la même façon que ci-haut.

Remarque 1.26. **Juste pour se rappeler un peu d'où vient le Jacobien lorsqu'on transforme des surfaces, considérons le cas d'une transformation $x(u, v)$, $y(u, v)$. Soit le vecteur infinitésimal de composantes du_1 et dv_1 partant du point (u, v) . Le vecteur correspondant en (x, y) a les composantes*

$$dx_1 = \frac{\partial x}{\partial u} du_1 + \frac{\partial x}{\partial v} dv_1 \quad (1.93)$$

$$dy_1 = \frac{\partial y}{\partial u} du_1 + \frac{\partial y}{\partial v} dv_1 \quad (1.94)$$

Un autre vecteur du_2 et dv_2 partant du même point (u, v) aurait des composantes dx_2 , dy_2 données par une formule analogue. Rappelons-nous maintenant qu'en deux dimensions, la valeur absolue de la surface engendrée par les deux vecteurs de composantes dx_1 , dy_1 et dx_2 , dy_2 est donnée par la

valeur absolue du produit vectoriel de ces deux vecteurs. Ce produit vectoriel n'est autre que le déterminant. Donc, utilisant la formule précédente pour le changement de variable on obtient

$$\left| \det \begin{bmatrix} dx_1 & dx_2 \\ dy_1 & dy_2 \end{bmatrix} \right| = \left| \det \left\{ \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} du_1 & du_2 \\ dv_1 & dv_2 \end{bmatrix} \right\} \right| \quad (1.95)$$

Puis, utilisant la propriété $\det(AB) = \det(A)\det(B)$ on voit que le jacobien donne la constante de proportionnalité entre les deux surfaces. De même, pour trois variables le produit triple de trois vecteurs (le volume) est un déterminant et, en suivant le même raisonnement, on voit que le jacobien représente la constante de proportionnalité entre les deux volumes.

1.6 Discussion générale de la marche aléatoire et illustration de loi des grands nombres

D'après notre discussion de la gaussienne, on se doute bien que c'est la distribution de probabilité qu'on doit obtenir, indépendamment de bien des détails de la probabilité à priori pour les pas à gauche et à droite. Par exemple, jusqu'à maintenant, on a supposé qu'on ne peut faire que des pas à gauche et à droite tous de la même longueur ℓ avec une probabilité respective p et q . La distribution de probabilité pour la longueur d'un pas quelconque, dans le cas $\ell = 1$, est représentée en haut à gauche de la figure (1.9).

Il est remarquable qu'une distribution de départ très asymétrique pour un seul pas, comme celle d'en haut à gauche de la figure, donne une distribution finale pour la distance totale parcourue qui soit lisse et symétrique comme dans le bas de la figure. Dans une section précédente nous avons prouvé que cette distribution était une gaussienne. On peut déjà deviner que ce résultat est très général. Les détails de la distribution de probabilité de départ sont «oubliés». Soyons plus spécifiques. Supposons que la grandeur et la direction du pas (sa valeur algébrique) soient plutôt tirés d'une distribution de probabilité à priori qui est continue tel qu'illustré en haut à droite de la figure. À condition que ces deux lois de probabilité très différentes (celles de gauche et de droite en haut de la figure) aient la même valeur moyenne et le même écart type, après un grand nombre N de pas, la probabilité d'être à une certaine distance est donnée par la même gaussienne, avec une valeur moyenne qui est égale à N fois la grandeur moyenne du pas obtenu de la probabilité à priori pour un seul pas et un écart-type égal à \sqrt{N} fois l'écart type de la probabilité à priori. Dans l'exemple de la figure, $N = 100$.

Une preuve simplifiée que la distribution de probabilité est gaussienne dans la limite $N \rightarrow \infty$ est donnée dans la section 1.6.3. Cela s'appelle le «théorème de la limite centrale». Il y a aussi une preuve plus rigoureuse utilisant des notions qui ressemblent à celles du groupe de renormalisation à la section 1.9. Ici nous allons prouver les relations entre les écarts types de la distribution de probabilité à priori pour une variable, disons s , et celle de la distribution de probabilité pour la somme $\sum_{i=1}^N s_i$, où s_i est la valeur prise par la variable aléatoire s au i ème tirage. Ces résultats ont des applications très importantes dans l'analyse de l'erreur sur la moyenne et le problème de l'élimination du bruit dans les signaux, sans mentionner les sondages!

1. Introduction aux méthodes statistiques

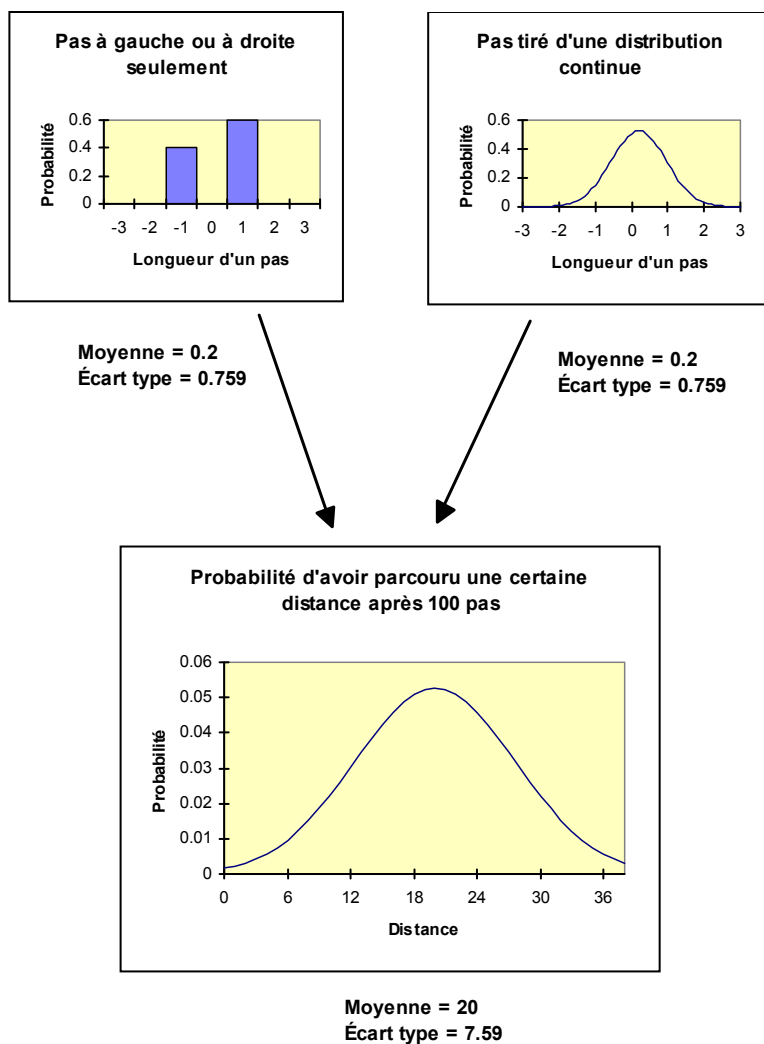


FIGURE 1.9
Illustration du théorème de la limite centrale.

Remarque 1.27. La gaussienne apparaît donc comme une distribution de probabilité «émergente». C'est-à-dire que peu importent les détails de chacun des processus aléatoire indépendants contribuant à la variable aléatoire X , si le nombre des processus élémentaires indépendants est grand, la distribution de probabilité sera gaussienne.

1.6.1 Distribution de probabilité pour plusieurs variables¹⁷

Cette sous-section sert à présenter les notions de probabilité pour plusieurs variables. Elle est donc en quelque sorte un lemme pour la sous-section suivante. Nous ferons la discussion dans le cas de variables continues, mais les résultats se transposent facilement au cas des variables discrètes.

Soit $\mathcal{P}(x, y) dx dy$ la *probabilité conjointe* que les deux variables aléatoires prennent respectivement les valeurs x et y dans l'intervalle $dx dy$. La valeur moyenne d'une fonction quelconque $f(x, y)$ de ces variables aléatoires se calcule ainsi

$$\langle f \rangle_{\mathcal{P}} = \bar{f} = \int dx \int dy \mathcal{P}(x, y) f(x, y) \quad (1.96)$$

La notation $\langle f \rangle_{\mathcal{P}}$ indique que la moyenne est prise sur la distribution \mathcal{P} . Évidemment, cette définition mène immédiatement au résultat suivant

$$\langle f + g \rangle_{\mathcal{P}} = \langle f \rangle_{\mathcal{P}} + \langle g \rangle_{\mathcal{P}} \quad (1.97)$$

c'est-à-dire que l'opérateur «moyenne» $\langle \rangle$ est un opérateur linéaire.

Notez que

$$\int dy \mathcal{P}(x, y) = P(x). \quad (1.98)$$

En d'autres mots, $P(x)$ est la densité de probabilité de x que nous avons utilisée jusqu'à maintenant, puisqu'il s'agit de la densité de probabilité d'obtenir x peu importe la valeur de y . Avec $\mathcal{P}(x, y)$ une probabilité conjointe, $P(x)$ est la densité de probabilité «marginale» de x .

Cas des variables statistiquement indépendantes : Par définition, les variables x et y sont statistiquement indépendantes si la probabilité d'obtenir x n'influence pas la probabilité d'obtenir y et vice-versa. Dans ce cas, notre discussion générale sur la façon de combiner les probabilités, telle que donnée au début de ce chapitre, nous dit que la probabilité d'obtenir x et y est simplement égale au produit des probabilités, c'est-à-dire,

$$\mathcal{P}(x, y) dx dy = P_1(x) dx P_2(y) dy \quad \text{pour des variables stat. indep.} \quad (1.99)$$

Pour des variables statistiquement indépendantes, on a donc

$$\langle f(x)g(y) \rangle_{\mathcal{P}} = \langle f(x) \rangle_{P_1} \langle g(y) \rangle_{P_2} \quad (1.100)$$

17. Reif, Sec.1.7

1. Introduction aux méthodes statistiques

La preuve est donnée dans les quelques lignes suivantes (qui ne sont qu'une façon d'écrire la distributivité du produit sur la somme du point de vue des intégrales)

$$\begin{aligned}\langle f(x)g(y) \rangle_{\mathcal{D}} &= \int \int dx dy P_1(x) P_2(y) f(x) g(y) \\ &= \int dx P_1(x) f(x) \int dy P_2(y) g(y) \\ &= \langle f(x) \rangle_{P_1} \langle g(y) \rangle_{P_2}\end{aligned}\tag{1.101}$$

Notez que $\langle f(x) \rangle_{\mathcal{D}} = \langle f(x) \rangle_{P_1}$. Lorsque des variables ne sont pas statistiquement indépendantes, on utilise généralement $\langle f(x)g(y) \rangle - \langle f(x) \rangle \langle g(y) \rangle$ comme une mesure des *corrélations*.

1.6.2 Discussion générale des valeurs moyennes pour la marche aléatoire¹⁸

On peut décrire la marche aléatoire de la façon suivante. Soit s une variable aléatoire qui vaut 1 si on fait un pas à droite, et 0 si on fait un pas à gauche. Cette variable aléatoire peut être utilisée pour compter le nombre de pas faits à droite. Soient p la probabilité à priori pour que $s = 1$ et $q = 1 - p$ la probabilité à priori pour que $s = 0$. Commençons par considérer la valeur moyenne et l'écart type pour cette variable aléatoire.

$$\langle s \rangle = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p \tag{1.102}$$

$$\langle s^2 \rangle - \langle s \rangle^2 = (1 \cdot p + 0 \cdot q) - p^2 = p(1 - p) = pq \tag{1.103}$$

Chaque pas de la marche aléatoire est décrit par une telle variable s_i et la distribution de probabilité pour chacune de ces variables s_i a la même forme fonctionnelle.¹⁹ Chaque pas est de plus statistiquement indépendant des autres. Le nombre total de pas à droite dans une marche quelconque est donné par

$$n = \sum_{i=1}^N s_i \tag{1.104}$$

À partir des résultats de la section précédente, on obtient donc nos résultats fondamentaux.

Moyenne :

$$\langle n \rangle_N = \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle_N = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle_1 = N \langle s \rangle_1$$

(1.105)

L'indice N dans $\langle \rangle_N$ indique que la moyenne est prise sur la distribution de probabilité pour la marche de N pas. Cette distribution est le produit des probabilités pour chacun des pas. Le symbole $\langle \rangle_1$ réfère à une moyenne sur la distribution de probabilité pour un seul pas. On remarque cependant, à l'aide des résultats de la section précédente, que la valeur moyenne de s pour un des pas de la

¹⁸. Reif, Sec. 1.9

¹⁹. En mathématiques, ceci s'appelle des essais de Bernoulli. Des essais répétés, statistiquement indépendants, s'appellent des » essais de Bernoulli » s'il n'y a que deux résultats possibles pour chaque essai et si les probabilités sont les mêmes pour tous les essais. (Nommé en l'honneur de James Bernoulli, 1654-1705).

1.6. Discussion générale de la marche aléatoire et illustration de loi des grands nombres

marche de N pas est égal à la valeur moyenne pour un seul pas : $\langle s \rangle_N = \langle s \rangle_1$. Le résultat dans l'équation (1.105) ci-dessus est indépendant de la forme particulière de notre distribution de probabilité pour s . Dans le cas particulier considéré au début de cette sous-section, on a donc

$$\langle n \rangle_N = Np \quad (1.106)$$

ce qui est bien ce que nous avons obtenu avec la binomiale.

Écart type :

$$\langle n^2 \rangle_N - \langle n \rangle_N^2 = N(\langle s^2 \rangle_1 - \langle s \rangle_1^2) \quad (1.107)$$

un résultat qu'on prouve facilement de la façon suivante.

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle_N - \langle n \rangle_N^2 &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i s_j \right\rangle_N - \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle_N^2 \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N s_i^2 \right\rangle_N + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N s_i s_j \right\rangle_N - \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle_N^2 \\ &= N \langle s^2 \rangle_1 + N(N-1) \langle s \rangle_1 \langle s \rangle_1 - N^2 \langle s \rangle_1^2 \\ &= N(\langle s^2 \rangle_1 - \langle s \rangle_1^2). \end{aligned} \quad (1.108)$$

Le seul point un peu subtil de ces manipulations est celui de la double somme. Lorsque $i = j$ nous devons considérer $\langle s_i^2 \rangle_N$ mais lorsque $i \neq j$, nous avons plutôt $\langle s_i s_j \rangle_N = \langle s_i \rangle_1 \langle s_j \rangle_1$. Comme ci-haut, ce résultat est indépendant de la distribution de probabilité alors pour le cas particulier considéré en début de sous-section, nous avons

$$\langle n^2 \rangle_N - \langle n \rangle_N^2 = N(\langle s^2 \rangle_1 - \langle s \rangle_1^2) = Npq \quad (1.109)$$

tel que nous avons trouvé avec la binomiale.

Pour une variable qui est la somme de N variables statistiquement indépendants de moyenne $\langle s \rangle$ et d'écart type $\langle s^2 \rangle$ nous avons donc

$$\frac{\sqrt{\langle n^2 \rangle_N - \langle n \rangle_N^2}}{\langle n \rangle_N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\langle s^2 \rangle_1 - \langle s \rangle_1^2}}{\langle s \rangle_1} \quad (1.110)$$

un résultat fondamental. Le résultat encore plus général est que la distribution de probabilité de n est une gaussienne. C'est le *théorème de la limite centrale* (*Théorème central limite*). Ou la *loi des grands nombres*.

Remarque 1.28. Vous pouvez refaire la démonstration ci-haut en prenant un petit exemple avec trois pas par exemple. La probabilité que $s = s_1 + s_2 + s_3$ prenne une certaine valeur est donnée par

$$P(n) = \sum_{s_1, s_2, s_3} P(s_1) P(s_2) P(s_3) \delta_{n, s_1 + s_2 + s_3} \quad (1.111)$$

où le delta est un delta de Kronecker. La valeur moyenne de s est donc donnée par

$$\langle n \rangle = \sum_n n P(n) = \sum_{n, s_1, s_2, s_3} n P(s_1) P(s_2) P(s_3) \delta_{n, s_1 + s_2 + s_3}$$

1. Introduction aux méthodes statistiques

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{s_1, s_2, s_3} (s_1 + s_2 + s_3) P(s_1) P(s_2) P(s_3) \\
 &= 3 \langle s \rangle_1.
 \end{aligned} \tag{1.112}$$

Quant à $\langle n^2 \rangle$, on aura

$$\begin{aligned}
 \langle n^2 \rangle &= \sum_n n^2 P(n) = \sum_{n, s_1, s_2, s_3} n^2 P(s_1) P(s_2) P(s_3) \delta_{n, s_1 + s_2 + s_3} \\
 &= \sum_{s_1, s_2, s_3} (s_1 + s_2 + s_3)^2 P(s_1) P(s_2) P(s_3) \\
 &= \sum_{s_1, s_2, s_3} (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + 2s_1 s_2 + \dots) P(s_1) P(s_2) P(s_3).
 \end{aligned} \tag{1.113}$$

Vous comprenez peut-être un peu mieux d'où vient l'Éq.(1.108). Vous pouvez terminer la preuve vous-même ici pour la marche à trois pas.

Remarque 1.29. *Évidemment, il faut que la moyenne et l'écart type de la distribution de probabilité de départ, ici celle des s , existe pour que le théorème de la limite centrale s'applique. Il y a des distributions de probabilité dont ni la moyenne ni l'écart type n'existent. Un exemple d'une telle distribution de probabilité est donné par $P(x) = Ax^{-3/2} \theta(x-a)$ où A est une constante assurant la normalisation et θ est la fonction de Heaviside,

$$\theta(x) \equiv \begin{cases} 1 & ; \quad x > 0 \\ 0 & ; \quad x < 0 \end{cases} \tag{1.114}$$

On peut généraliser alors le théorème de la limite centrale mais les distributions de probabilité qu'on obtient sont des distributions dites de Lévy. (cf. La Recherche, juillet 1997). Ces distributions sont intimement reliées à la notion de fractale.

Exemple 1.13

Cet exemple est très important et est souvent utile en pratique. Le résultat Éq.(1.110) sur le rétrécissement relatif de la distribution de probabilité lorsqu'une variable est la somme de N variables indépendantes a des applications importantes en théorie de la mesure expérimentale. En effet, si on fait une moyenne sur N mesures expérimentales entachées de bruit, alors la valeur moyenne des mesures est décrite par une distribution de probabilité dont l'écart type est \sqrt{N} fois plus petit que l'écart type du bruit qui entache les mesures, en autant que le bruit ne soit pas corrélé d'une mesure à l'autre. En effet, soit la moyenne expérimentale x de N mesures (ou échantillons de mesure) m_i

$$x = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{N}. \tag{1.115}$$

Supposons que quelqu'un nous donne la distribution de probabilité extraite d'un nombre infini de mesures. Cette distribution a une valeur moyenne $\langle m \rangle_1$ et une variance $\langle m^2 \rangle_1 - \langle m \rangle_1^2$. La distribution de probabilité pour x est différente. Sa valeur moyenne sera la même,

$$\langle x \rangle_N = N \left\langle \frac{m}{N} \right\rangle_1 = \langle m \rangle_1 \tag{1.116}$$

mais la variance sera plus petite, plus spécifiquement

$$\langle x^2 \rangle_N - \langle x \rangle_N^2 = N \left(\left\langle \left(\frac{m}{N} \right)^2 \right\rangle_1 - \left\langle \frac{m}{N} \right\rangle_1^2 \right) = \frac{1}{N} (\langle m^2 \rangle_1 - \langle m \rangle_1^2). \quad (1.117)$$

En d'autres mots, d'un point de vue statistique, l'erreur attendue sur la variable x qui représente la moyenne expérimentale Eq.(1.115) est \sqrt{N} fois plus petite que l'erreur qu'on observerait sur chacune des mesures m_i prises individuellement. On sait de plus que si N est grand et que les mesures sont statistiquement indépendantes, la distribution de probabilité pour x sera une gaussienne.

1.6.3 Théorème central limite (preuve élémentaire)

Ce théorème est prouvé plus rigoureusement à l'aide des idées de la Fig. 1.4 et du groupe de renormalisation dans la section 1.9. Voici une démonstration simplifiée. Soit

$$X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (1.118)$$

où les x_i sont des variables aléatoires indépendantes ayant toute la même distribution. On suppose qu'il y a eu un changement de variable de telle sorte que la moyenne soit zéro. On peut alors définir $\langle x^2 \rangle = \sigma^2$. En utilisant le fait que l'exponentielle d'une somme est égale au produit d'exponentielles, ainsi que l'équation (1.101) qui dit que la moyenne de produits de variables statistiquement indépendantes factorise, on voit qu'on peut calculer la fonction génératrice pour les moments de X de la façon suivante

$$\langle e^{\alpha X} \rangle = \left\langle e^{\alpha \frac{x}{N}} \right\rangle^N \quad (1.119)$$

où on a utilisé le fait que tous les x_i ont la même distribution. Comme N est supposé grand, on peut développer l'exponentielle à droite en série

$$\langle e^{\alpha X} \rangle = \left\langle 1 + \alpha \frac{x}{N} + \frac{\alpha^2}{2} \left(\frac{x}{N} \right)^2 + \frac{\alpha^3}{3!} \left(\frac{x}{N} \right)^3 + \dots \right\rangle^N \quad (1.120)$$

$$= \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} \frac{\langle x^2 \rangle}{N^2} + \frac{\alpha^3}{3!} \frac{\langle x^3 \rangle}{N^3} + \dots \right)^N, \quad (1.121)$$

où on a utilisé $\langle x \rangle = 0$. Un développement de Taylor direct de ce dernier résultat serait catastrophique à cause du N qui apparaît dans l'exposant. En effet, nous obtiendrions N , $N * (N - 1)$ etc comme préfacteur dans les termes successifs de la série. Pas une bonne idée lorsque N est grand.

Pour se tirer de ce pétrin, il suffit d'utiliser $e^{\ln y} = y$ et $\ln y^N = N \ln y$, pour réécrire le dernier résultat sous la forme suivante

$$\langle e^{\alpha X} \rangle = \exp \left[N \ln \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} \frac{\langle x^2 \rangle}{N^2} + \frac{\alpha^3}{3!} \frac{\langle x^3 \rangle}{N^3} + \dots \right) \right]. \quad (1.122)$$

À cause des puissances de $1/N$, on peut développer le logarithme en utilisant $\ln(1 + y) = y + \dots$ ce qui donne, en gardant tous les termes du même ordre en $1/N$,

$$\langle e^{\alpha X} \rangle = e^{\frac{1}{2} \frac{\alpha^2 \langle x^2 \rangle}{N} + \frac{\alpha^3}{3!} \frac{\langle x^3 \rangle}{N^2} + \dots} \quad (1.123)$$

de telle sorte qu'à l'ordre dominant la fonction génératrice pour X est donnée par

$$\langle e^{\alpha X} \rangle = e^{\frac{1}{2} \alpha^2 \frac{\sigma^2}{N}} \quad (1.124)$$

qui est la fonction génératrice pour les moments d'une gaussienne de variance σ^2/N et de moyenne zéro. Ce résultat est indépendant de la forme de la distribution de probabilité pour les x_i . On voit très bien comment le fait que la distribution originale soit asymétrique, $\langle x^3 \rangle \neq 0$, donne des corrections d'ordre $1/N$ plus petites que l'ordre dominant.

1.7 Formule de Stirling*

La formule de Stirling²⁰ a été utilisée dans ce chapitre pour démontrer que la binomiale devient une gaussienne dans la limite N grand. La démonstration de la formule de Stirling illustre une méthode d'approximation très générale qui est souvent utilisée en physique statistique, l'approximation du col. On retrouve cette méthode d'approximation par exemple dans la preuve des équivalences entre ensembles, dans la preuve du théorème de la limite centrale et dans la théorie des transitions de phase. C'est donc en partie la généralité de la méthode de dérivation qui fait que nous nous y attardons. Dans le domaine général des mathématiques, l'approximation du col est souvent utilisée pour dériver des séries asymptotiques.

On commence par représenter $N!$ par une intégrale. La représentation intégrale que nous cherchons, celle de la fonction gamma Γ d'Euler est la suivante

$$\Gamma(N+1) \equiv N! = \int_0^\infty dx x^N e^{-x} \quad (1.125)$$

La preuve de ce résultat s'obtient simplement en intégrant par parties

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^N e^{-x} &= -x^N e^{-x} \Big|_0^\infty + N \int_0^\infty dx x^{N-1} e^{-x} \\ &= N \int_0^\infty dx x^{N-1} e^{-x} \end{aligned} \quad (1.126)$$

Continuant ainsi jusqu'à

$$\int_0^\infty dx e^{-x} = 1 \quad (1.127)$$

prouve le résultat.

Pour approximer l'intégrale dans la représentation intégrale Éq.(1.125) on la réécrit sous la forme

$$\int_0^\infty dx x^N e^{-x} = \int_0^\infty dx e^{N \ln x} e^{-x} = \int_0^\infty dx e^{N \ln x - x} \quad (1.128)$$

20. Reif, annexe A.6

et on note que l'argument de l'exponentielle a un maximum très prononcé. Ce maximum est situé à

$$\frac{d}{dx}(N \ln x - x) = \frac{N}{x} - 1 = 0 \quad (1.129)$$

Faisant un développement limité (série de Taylor) autour du maximum à $x = N$ on trouve

$$N \ln x - x = (N \ln N - N) - \frac{1}{2N}(x - N)^2 + \left(\frac{1}{3N^2}\right)(x - N)^3 + \mathcal{O}((x - N)^4) \quad (1.130)$$

Substituant dans l'intégrale que nous cherchons à évaluer, nous obtenons

$$\begin{aligned} N! &= \int_0^\infty dx e^{N \ln x - x} \\ &\simeq \int_0^\infty dx \exp \left[(N \ln N - N) - \frac{1}{2N}(x - N)^2 + \left(\frac{1}{3N^2}\right)(x - N)^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.131)$$

L'exponentielle chute de $\exp(-1/2)$ aussitôt que x s'éloigne du maximum de \sqrt{N} . Pour $x = N + \sqrt{N}$ donc, on trouve que le terme suivant $(x - N)^3 / (3N^2)$ dans l'argument de l'exponentielle remplace $\exp(-1/2)$ par $\exp(-1/2 + \mathcal{O}(1/\sqrt{N}))$. On néglige donc cette correction et il nous reste

$$N! \simeq \exp[N \ln N - N] \int_0^\infty dx \exp \left[-\frac{1}{2N}(x - N)^2 \right] \quad (1.132)$$

En notant qu'on peut étendre la borne inférieure de l'intégrale jusqu'à $-\infty$ avec seulement une correction d'ordre e^{-N} , on a

$$N! \simeq \exp[N \ln N - N] \int_{-\infty}^\infty dx \exp \left[-\frac{1}{2N}(x - N)^2 \right] \quad (1.133)$$

qu'on évalue en utilisant nos résultats pour les intégrales gaussiennes

$$N! \simeq \sqrt{2\pi N} \exp[N \ln N - N] \quad (1.134)$$

ce qui nous redonne bien la formule de Stirling Éq.(1.7). En tenant compte des corrections suivantes, Reif²¹ donne la première correction,

$$N! \simeq \sqrt{2\pi N} \exp[N \ln N - N] \left[1 + \frac{1}{12N} + \dots \right]. \quad (1.135)$$

21. Reif, p.614

1.8 Fonction génératrice des moments ou des cumulants*

La fonction caractéristique d'une distribution de probabilité continue est simplement sa transformée de Fourier. Cette fonction est discutée en plus de détails dans la section suivante. À un facteur $i = \sqrt{-1}$ près, il y a une relation directe avec la fonction génératrice que nous discutons ici. On peut définir une fonction génératrice des moments, même pour une distribution discrète. Nous avons discuté le cas de la binomiale :

$$\overline{e^{xn_1}} \equiv \sum_{n_1=0}^N W_N(n_1) e^{xn_1}. \quad (1.136)$$

Cette fonction est utile car elle permet d'obtenir tous les moments à partir d'une dérivée, évaluée à $x = 0$. Par exemple,

$$\overline{n_1} = \left. \frac{\partial \overline{e^{xn_1}}}{\partial x} \right|_{x=0} = \sum_{n_1=0}^N n_1 W_N(n_1). \quad (1.137)$$

Pour voir que c'est utile, il suffit de noter que la fonction génératrice des moments peut s'obtenir analytiquement à partir du théorème du binôme de Newton

$$\overline{e^{an_1}} \equiv \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} (e^{an_1}) q^{N-n_1} = (pe^a + q)^N. \quad (1.138)$$

Pour la distribution de Poisson, nous avons

$$\overline{e^{an}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{an} \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = e^{-\lambda} e^{\lambda e^a}. \quad (1.139)$$

On définit les cumulants de la façon suivante,

$$\langle n^m \rangle_{cum} = \left. \frac{\partial^m \ln \overline{e^{an}}}{\partial a^m} \right|_{a=0}, \quad (1.140)$$

soit le logarithme de fonction génératrice des moments. La fonction génératrice des cumulants est donc

$$\ln \overline{e^{an}}.$$

Le deuxième cumulant est la variance

$$\langle n^2 \rangle_{cum} = \left. \frac{\partial \frac{\overline{ne^{an}}}{\overline{e^{an}}}}{\partial a} \right|_{a=0} = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2. \quad (1.141)$$

Le troisième cumulant, le «coefficient de dissymétrie» de la distribution (skewness en anglais), est le troisième moment centré. Le quatrième cumulant est connu sous le nom de kurtosis ou de «coefficient d'aplatissement».

Remarque 1.30. Lorsque $z = x + y$ où x et y sont des variables aléatoires statistiquement indépendantes, alors le m^{ime} cumulant de z est la somme des m^{ime} cumulants de x et y , (une propriété qui n'est pas partagée par les moments). La preuve est simple. En effet

$$\ln \overline{e^{az}} = \ln \overline{e^{a(x+y)}} = \ln \overline{e^{ax}} \overline{e^{ay}}. \quad (1.142)$$

Utilisant le fait que par hypothèse α et y sont statistiquement indépendantes, on a

$$\ln \overline{e^{\alpha x} e^{\alpha y}} = \ln \overline{e^{\alpha x}} \overline{e^{\alpha y}} = \ln \overline{e^{\alpha x}} + \ln \overline{e^{\alpha y}} = \ln \overline{e^{\alpha z}}. \quad (1.143)$$

Comme tous les cumulants peuvent être générés à partir de dérivées par rapport à α , on voit que les cumulants de z sont la somme des cumulants de x et de y .

1.9 Théorème de la limite centrale*

La démonstration donnée dans cette annexe est quelque peu différente de celle de Reif.²² Vous pouvez donc choisir celle que vous préférez.

On commence par introduire une définition. La fonction caractéristique d'une distribution de probabilité continue est simplement sa transformée de Fourier

$$Q(k) \equiv \langle e^{-ikx} \rangle \equiv \int dx P(x) e^{-ikx}. \quad (1.144)$$

Une fonction caractéristique peut donc être considéré comme une fonction génératrice des moments, comme on peut voir dans l'annexe précédente. Si on connaît la fonction caractéristique d'une distribution de probabilité, alors on obtient évidemment la distribution de probabilité en prenant la transformée de Fourier inverse de la distribution de probabilité. De plus, on peut calculer tous les moments de la distribution de probabilité de façon très simple puisque

$$\left(i \frac{\partial}{\partial k} \right)^n \langle e^{-ikx} \rangle \Big|_{k=0} = \langle x^n \rangle \quad (1.145)$$

On appelle donc aussi *fonction génératrice des moments* cette fonction caractéristique.

Si une variable aléatoire X est la somme de N variables aléatoires indépendantes distribuées de façon identique (i.e. chaque variable aléatoire a la même distribution de probabilité) alors la variable X

$$X = \sum_{i=1}^N x_i \quad (1.146)$$

a une distribution de probabilité qui est gaussienne. Pour prouver ce *théorème de la limite centrale*, nous allons utiliser une variable un peu différente, soit

$$Y = \sqrt{N} \left[\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \right) - \mu \right] \quad (1.147)$$

et montrer que dans la limite $N \rightarrow \infty$, la distribution de probabilité pour la variable Y a une limite unique si μ est choisi convenablement, mais de façon indépendante de N . Ce qui motive le choix de Y est simplement les graphiques dont nous nous sommes servis pour illustrer la limite $N \rightarrow \infty$ de la binomiale. Dans ce cas, nous avons choisi l'origine et l'échelle pour que la distribution

22. Reif, Sec. 1.11

1. Introduction aux méthodes statistiques

de probabilité tombe toujours dans notre champ de vision. Nous pouvons toujours retrouver la distribution de probabilité pour la variable X à l'aide d'un changement de variable simple, soit

$$X = \left(\frac{Y}{\sqrt{N}} + \mu \right) N \quad (1.148)$$

Pour prouver qu'effectivement il existe une limite pour la fonction Y , il suffit de prouver que sa fonction caractéristique a une limite, qu'on calculera explicitement

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle e^{-ikY} \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left\langle e^{-ik\sqrt{N} \left[\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \right) - \mu \right]} \right\rangle = \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left\langle e^{ik\sqrt{N}\mu} \prod_{i=1}^N e^{-ikx_i/\sqrt{N}} \right\rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} e^{ik\sqrt{N}\mu} \left\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \right\rangle^N \end{aligned} \quad (1.149)$$

où dans la dernière égalité nous avons utilisé le théorème sur la moyenne d'un produit de fonctions de variables aléatoires indépendantes Éq.(1.100).

Comme $N \rightarrow \infty$, on peut développer $\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \rangle$ en puissances de ikx/\sqrt{N} . Cependant, nous faisons face à une difficulté déjà rencontrée, soit celle que $\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \rangle$ est élevée à la puissance N avec $N \rightarrow \infty$. Donc, si nous écrivons

$$\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \rangle^N \simeq \left\langle 1 - \frac{ikx}{\sqrt{N}} + \dots \right\rangle^N \simeq 1 - \frac{ikN\langle x \rangle}{\sqrt{N}} + \dots \quad (1.150)$$

la première correction est immense, $ik\sqrt{N}\langle x \rangle$, plutôt que d'être petite! Il est donc préférable de passer par l'artifice suivant. Supposons qu'on parvienne à écrire

$$\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \rangle = e^{f(k/\sqrt{N})} \quad (1.151)$$

où $f(k/\sqrt{N})$ est une fonction de k/\sqrt{N} qu'on peut trouver simplement en prenant le logarithme de $\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \rangle$. Alors, nous aurons

$$\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \rangle^N = e^{Nf(k/\sqrt{N})} \quad (1.152)$$

et le développement de $f(k/\sqrt{N})$ en puissances de k/\sqrt{N} sera cette fois-ci permis.

Remarque 1.31. Soit

$$f(k) = \ln \langle e^{-ikx} \rangle \quad (1.153)$$

Cette fonction $f(k)$ est la fonction génératrice des cumulants de la distribution de probabilité, c'est-à-dire qu'on définit le cumulant $\langle x^n \rangle_c$ d'ordre n par la relation

$$\left(i \frac{\partial}{\partial k} \right)^n f(k) \equiv \langle x^n \rangle_c \quad (1.154)$$

Dans le cas qui nous intéresse l'argument de f est $k/\sqrt{N} \ll 1$. Le développement limité nous donne,

$$f\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) = \ln \langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \rangle \simeq \ln \left\langle \left(1 - i \frac{k}{\sqrt{N}} x - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N} x^2 + \mathcal{O}\left(\frac{k^3}{N^{3/2}}\right) \right) \right\rangle \quad (1.155)$$

en utilisant $\ln(1+y) = y - \frac{1}{2}y^2 + \dots$ on a ensuite

$$f\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) \simeq -i \frac{k}{\sqrt{N}} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) + \mathcal{O}\left(\frac{k^3}{N^{3/2}}\right) \quad (1.156)$$

Substituant ce résultat dans Éq.(1.152) et dans l'expression pour la fonction caractéristique de Y nous obtenons,

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle e^{-ikY} \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} e^{ik\sqrt{N}\mu} \left\langle e^{-ikx/\sqrt{N}} \right\rangle^N \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} e^{ik\sqrt{N}\mu} e^{Nf(k/\sqrt{N})} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} e^{ik\sqrt{N}\mu} e^{-ik\sqrt{N}\langle x \rangle - \frac{1}{2}k^2(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) + \mathcal{O}\left(\frac{k^3}{N^{1/2}}\right)} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} e^{ik\sqrt{N}\mu - ik\sqrt{N}\langle x \rangle - \frac{1}{2}k^2(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)} \\ &= e^{-\frac{1}{2}k^2(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)} \end{aligned} \quad (1.157)$$

où la dernière ligne est la limite que nous cherchions et qui n'existe que si on fait le choix

$$\mu = \langle x \rangle \quad (1.158)$$

À partir de la fonction caractéristique pour Y , on obtient

$$\langle Y \rangle = \left(i \frac{\partial}{\partial k} \right) \langle e^{-ikY} \rangle \Big|_{k=0} = \left(i \frac{\partial}{\partial k} \right) e^{-\frac{1}{2}k^2(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)} \Big|_{k=0} = 0 \quad (1.159)$$

$$\langle Y^2 \rangle = \left(i \frac{\partial}{\partial k} \right)^2 e^{-\frac{1}{2}k^2(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)} \Big|_{k=0} = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (1.160)$$

De ces résultats, on trouve facilement la moyenne et l'écart type pour la variable de départ X , à partir de sa relation à Y , Éq.(1.148)

$$\langle X \rangle = \left(\frac{\langle Y \rangle}{\sqrt{N}} + \mu \right) N = N\mu = N \langle x \rangle \quad (1.161)$$

comme on s'y attendait, et

$$\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = N \langle Y^2 \rangle = N (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2). \quad (1.162)$$

Ou encore, on peut trouver directement la fonction caractéristique pour la variable X , soit

$$\begin{aligned} \langle e^{-ikX} \rangle &= e^{-ikN\langle x \rangle} \langle e^{-ik\sqrt{N}Y} \rangle \\ &= e^{-ikN\langle x \rangle} e^{-\frac{1}{2}k^2N(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)} \\ &= e^{-ik\mu'} e^{-\frac{1}{2}k^2\sigma'^2} \end{aligned} \quad (1.163)$$

et de là évaluer toutes les moyennes. Ci-dessus, nous avons défini

$$\mu' = N \langle x \rangle \quad ; \quad \sigma'^2 = N (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2). \quad (1.164)$$

1. Introduction aux méthodes statistiques

La distribution de probabilité pour X elle-même s'évalue en prenant la transformée de Fourier. Or, la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne. En effet, il suffit de compléter le carré dans l'argument pour prouver ce résultat

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}(X) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikX} e^{-ik\mu'} e^{-\frac{1}{2}k^2\sigma'^2} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp \left[-\frac{1}{2}\sigma'^2 \left(k - \frac{iX - i\mu'}{\sigma'^2} \right)^2 - \frac{(X - \mu')^2}{2\sigma'^2} \right] \\
 &= \exp \left[-\frac{(X - \mu')^2}{2\sigma'^2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp \left[-\frac{1}{2}\sigma'^2 \left(k - \frac{iX - i\mu'}{\sigma'^2} \right)^2 \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma'^2} \exp \left[-\frac{(X - \mu')^2}{2\sigma'^2} \right]
 \end{aligned} \tag{1.165}$$

Remarque 1.32. Pour une gaussienne, tous les cumulants d'ordre plus élevé que le deuxième s'annulent.

1.10 Chi carré et estimé de l'écart type*

Dans la pratique, il est souvent intéressant de pouvoir estimer la précision avec laquelle l'écart-type a été obtenu d'un nombre limité de mesures. Supposons que l'on fasse une seule mesure dont la densité de probabilité est donnée par une loi normale. Soit donc $y = x^2$. En utilisant notre formule de changement de variables on obtient

$$P(y) = \mathcal{P}(x) \frac{dx}{dy} \tag{1.166}$$

où nous allons supposer que $\mathcal{P}(x)$ est une gaussienne de moyenne $\mu = 0$ et d'écart type σ . (Le cas $\mu \neq 0$ s'obtient par une translation triviale). On a donc,

$$\mathcal{P}(x) \frac{dx}{dy} = \frac{1}{2x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} e^{\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)} = P(y) = \frac{1}{2\sqrt{y}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} e^{\left(-\frac{y}{2\sigma^2}\right)} \tag{1.167}$$

La dernière expression est $f_{\frac{1}{2\sigma^2}, \frac{1}{2}}(y)$, un cas particulier de ce qui s'appelle la densité de probabilité gamma définie par l'expression générale²³

$$f_{\alpha, \nu}(y) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \alpha^\nu y^{\nu-1} e^{-\alpha y} \tag{1.168}$$

Le paramètre α joue le rôle d'un facteur d'échelle.

23. Dans cette section nous utilisons les définitions et les preuves décrites dans W. Feller, Volume II, (Wiley, New York, 1971) pp.47,48.

Remarque 1.33. Cette densité de probabilité est normalisée puisque la fonction gamma d'Euler est définie par

$$\Gamma(\nu) = \int_0^{\infty} x^{\nu-1} e^{-x} dx \quad (1.169)$$

La fonction gamma est une généralisation aux réels des factorielles définies sur les entiers. En effet, il est facile de démontrer en intégrant par parties que pour n entier,

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (1.170)$$

Le cas qui nous intéresse est celui où on fait N mesures indépendantes. Supposons qu'on veuille connaître la densité de probabilité pour la variable²⁴

$$\chi_N^2 = \sum_{i=1}^N x_i^2 \quad (1.171)$$

On a trouvé ci-dessus que la densité de probabilité pour $N = 1$ est $f_{\frac{1}{2\sigma^2}, \frac{1}{2}}(\chi_1^2)$. On obtient la densité de probabilité pour $N = 2$ en multipliant la probabilité pour obtenir $\chi_1^2 (< \chi_2^2)$ pour la première mesure et $\chi_2^2 - \chi_1^2$ pour la deuxième mesure, puis en sommant sur toutes les valeurs possibles de χ_1^2 . Mathématiquement, cette procédure mène au résultat,

$$P_2(\chi_2^2) = \int_0^{\chi_2^2} dy f_{\frac{1}{2\sigma^2}, \frac{1}{2}}(\chi_2^2 - \chi_1^2) f_{\frac{1}{2\sigma^2}, \frac{1}{2}}(\chi_1^2) \quad (1.172)$$

qui n'est rien d'autre que la convolution de densités de probabilité qui s'annulent pour des arguments négatifs. Or, tout comme la convolution de deux gaussiennes donne une gaussienne, la convolution de deux densités gamma de même paramètre d'échelle α donne une densité gamma. Plus précisément,

$$f_{\alpha, \nu+\mu}(y) = \int_0^y dx f_{\alpha, \nu}(y-x) f_{\alpha, \mu}(x) \quad (1.173)$$

Preuve :

$$\int_0^y dx f_{\alpha, \nu}(y-x) f_{\alpha, \mu}(x) = \frac{\alpha^\nu \alpha^\mu}{\Gamma(\nu) \Gamma(\mu)} e^{-\alpha y} \int_0^y dx (y-x)^{\nu-1} x^{\mu-1} \quad (1.174)$$

Le changement de variable $x = t y$ donne,

$$= \frac{\alpha^{\nu+\mu}}{\Gamma(\nu) \Gamma(\mu)} e^{-\alpha y} y^{\nu+\mu-1} \int_0^1 dt (1-t)^{\nu-1} t^{\mu-1} \quad (1.175)$$

$$= f_{\alpha, \nu+\mu}(y) \quad (1.176)$$

La constante de normalisation n'a pas besoin d'être explicitement vérifiée puisque la convolution préserve la normalisation. Néanmoins, on sait que

$$\int_0^1 dt (1-t)^{\nu-1} t^{\mu-1} \equiv B(\nu, \mu) = \frac{\Gamma(\nu) \Gamma(\mu)}{\Gamma(\nu + \mu)} \quad (1.177)$$

24. Il y a différentes définitions du χ^2 mais elle sont en général trivialement reliées par un changement d'échelle.

1. Introduction aux méthodes statistiques

Utilisant le résultat précédent sur la convolution, on a pour N mesures que

$$P_N(\chi_N^2) = f_{\frac{1}{2\sigma^2}, \frac{N}{2}}(\chi_N^2) \quad (1.178)$$

On définit parfois

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma^2} \quad (1.179)$$

Dans ce cas, un simple changement de variable donne

$$P_N(\chi_N^2) \frac{d\chi_N^2}{d\chi^2} = \sigma^2 f_{\frac{1}{2\sigma^2}, \frac{N}{2}}(\sigma^2 \chi^2) = f_{\frac{1}{2}, \frac{N}{2}}(\chi^2) \quad (1.180)$$

Cette fonction est maximale pour $\chi^2 = N - 2$.

Retournons à notre question initiale qui était d'estimer la précision avec laquelle l'écart-type peut être obtenu d'un nombre limité de mesures. C'est la densité de probabilité pour la variable

$$s^2 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{N} \quad (1.181)$$

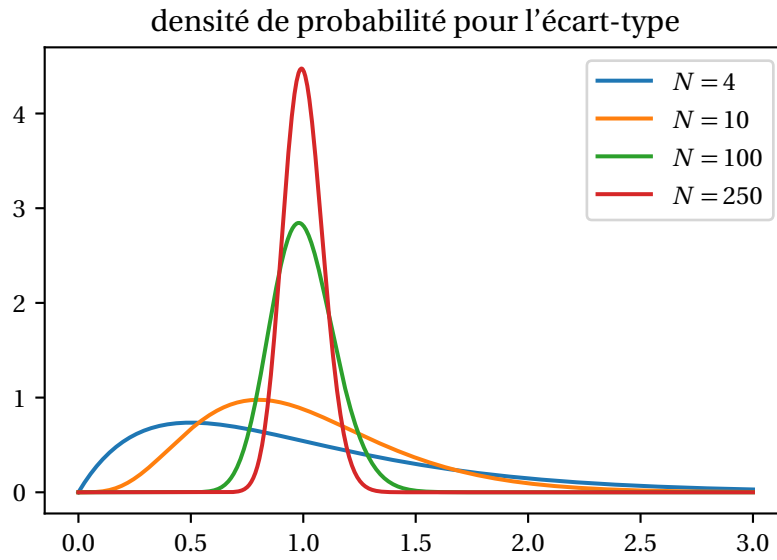
qui nous intéresse alors. Encore une fois, en changeant de variable on trouve

$$P_N(\chi_N^2) \frac{d\chi_N^2}{ds^2} = N f_{\frac{1}{2\sigma^2}, \frac{N}{2}}(Ns^2) = f_{\frac{N}{2\sigma^2}, \frac{N}{2}}(s^2) \quad (1.182)$$

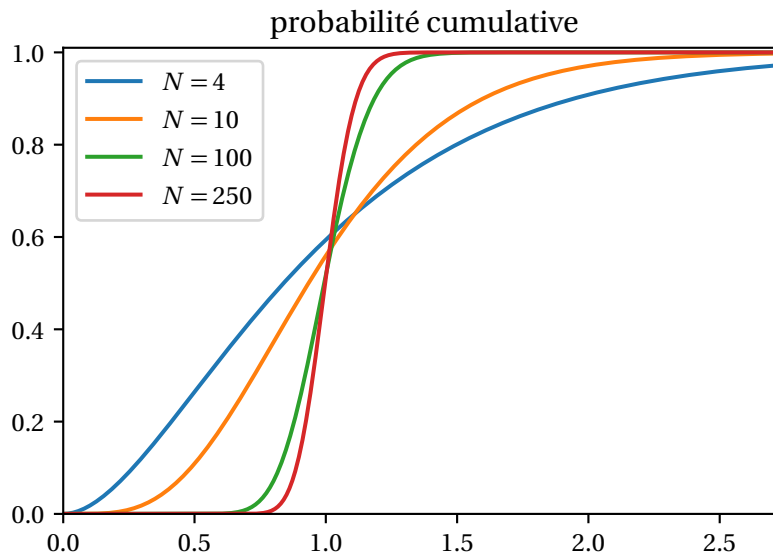
Cette fonction est tracée à la figure (1.10) où on a choisi $\sigma^2 = 1$ pour l'écart type de la densité de probabilité de la variable x_i . La courbe la plus étalée montre que pour $N = 4$ l'estimé le plus probable pour l'écart type est trop petit par rapport à la vraie réponse. En général, cette valeur la plus probable est $s^2 = \sigma^2(1 - \frac{2}{N})$. À mesure que N augmente, l'estimé de l'écart type a une probabilité de plus en plus forte d'être correct. La courbe la plus piquée sur la figure est pour $N = 250$. La probabilité cumulative, illustrée à la figure (1.11) nous montre par exemple que pour $N = 4$, il y a environ neuf chance sur dix que notre estimé de l'écart type soit plus petit que deux fois le vrai écart type. (Note : La distribution pour $t^2 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{N\sigma^2}$ est $f_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}}(t^2)$)

1.11 Résultats importants du chapitre

- La probabilité que deux événements complémentaires se produisent (OU) est la somme des probabilités de chacun des deux événements.
- La probabilité que deux événements statistiquement indépendants se produisent (ET) est le produit des probabilités de ces événements.

**FIGURE 1.10**

Densité de probabilité pour la valeur de $\sum_{i=1}^N x_i^2 / N$ lorsque les x_i^2 sont obtenus d'une Gaussienne centrée à zéro dont l'écart type est égal à un.

**FIGURE 1.11**

Probabilité pour que la valeur de $\sum_{i=1}^N x_i^2 / N$ soit plus petite que la valeur indiquée sur l'abscisse lorsque les x_i^2 sont obtenus d'une Gaussienne centrée à zéro dont l'écart type est égal à un.

1. Introduction aux méthodes statistiques

- Soit $P(u)$ la probabilité d'obtenir un résultat u pouvant prendre N valeurs discrètes. Cette distribution de probabilité doit être normalisée

$$\sum_{u=1}^N P(u) = 1. \quad (1.183)$$

La valeur moyenne de u est donnée par

$$\bar{u} = \langle u \rangle = \sum_{u=1}^N P(u) u \quad (1.184)$$

On parle aussi de la moyenne de la distribution de probabilité $P(u)$. La variance de la même distribution est donnée par

$$\sigma^2 \equiv \langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle \quad (1.185)$$

alors que l'écart type est σ . Cette quantité est une mesure de la largeur de la distribution.

- La distribution binomiale

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \quad (1.186)$$

décrit, par exemple, la probabilité de faire n_1 pas à droite dans une marche aléatoire de N pas. La valeur moyenne et la variance sont donnés, respectivement, par

$$\bar{n}_1 = Np \quad (1.187)$$

$$(\Delta n_1)^2 \equiv \bar{n}_1^2 - \bar{n}_1^2 = Npq$$

- Le truc utilisé pour obtenir la valeur moyenne et l'écart type de cette distribution, c'est-à-dire agir sur la condition de normalisation $(p+q)^N$ avec l'opérateur $(p\partial/\partial p)$, est un truc d'une très grande utilité. On applique une généralisation de ce truc dans le cas de la gaussienne et de façon plus générale en physique statistique lorsqu'on prend la dérivée de la fonction de partition pour calculer une valeur moyenne. (La fin de cette phrase ne deviendra compréhensible qu'au chapitre 6).
- Pour N grand, la distribution binomiale peut être approximée par

$$W_N(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(n_1 - Np)^2}{Npq}\right) \quad (1.188)$$

Cette forme fonctionnelle s'appelle une gaussienne. Ce résultat est obtenu en utilisant la formule de Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (1.189)$$

et en développant $\ln W_N(n_1)$ autour de la valeur de n_1 pour laquelle $W_N(n_1)$ est maximum.

- C'est dans la limite du continu surtout qu'on parle d'une gaussienne. En général, $P(x)$ est une *densité* de probabilité gaussienne si elle a la forme

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) \quad (1.190)$$

La probabilité que la variable aléatoire x soit comprise entre a et b se calcule ainsi

$$\int_a^b P(x) dx \quad . \quad (1.191)$$

La valeur moyenne est donnée par

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = \mu \quad (1.192)$$

et la variance par

$$\langle (x-\mu)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 P(x) dx = \sigma^2. \quad (1.193)$$

- Pour un changement de variables général $\phi(u)$ où n valeurs de u , notées u_i ($i = 1, 2 \dots n$), correspondent à une valeur de ϕ donnée, le changement de variable correspondant pour la densité de probabilité est

$$\mathcal{W}(\phi) = \sum_{i=1}^n \mathcal{P}(u_i) \left| \frac{du}{d\phi} \right|_{u_i} \quad (1.194)$$

1.12 Problèmes

Problème 1.1 : Trouvez la bonne clé!^a

Un homme ne possédant pas toutes ses facultés essaie de rentrer chez lui. La porte est fermée à clé. Il possède un trousseau de six clés, dont une seule ouvre la porte. Il essaie une clé au hasard, puis remet le trousseau dans ses poches, le ressort et essaie encore une clé au hasard.

- A** Quelle est la probabilité de ne pas encore avoir trouvé la bonne clé après avoir essayé N fois?
- B** Quelle est la probabilité de ne pas avoir trouvé la bonne clé après $(N - 1)$ essais et de la trouver au N ième?
- C** Si cet homme utilise la même brillante procédure à chaque soir, quel est le nombre moyen de fois qu'il essaie une clé avant de trouver la bonne? Vous aurez besoin du résultat suivant : $\sum_{n=0}^{\infty} p^n = (1 - p)^{-1}$. Ce résultat pour la somme d'une série géométrique est souvent utilisé et facile à obtenir en notant que si $S \equiv \sum_{n=0}^{\infty} p^n$ et la série converge, alors $pS = S - 1$.

a. Reif. Prob. 1.5

Problème 1.2 : Jeux de cartes

- A** Faites une hypothèse sur la probabilité à priori de tirer une carte donnée d'un jeu de n cartes. Dans ce qui suit, on prend deux cartes au hasard d'un jeu standard de 52 cartes.
- B** Quelle est la probabilité que la première soit un as de pic et la deuxième un as de coeur? Attention, la première carte n'est pas remise dans le tas avant de prendre la deuxième.
- C** Quelle est la probabilité de tirer un as de pic et un as de coeur mais dans n'importe quel ordre si la première carte est remise dans le tas avant de prendre la deuxième? Dans ce cas on parle d'un essai de Bernoulli.

Problème 1.3 : Le paradoxe des anniversaires!

Supposons que la probabilité à priori de fêter son anniversaire un jour donné soir $1/365$.

- A** Soient deux personnes prises au hasard. La probabilité que leur anniversaire ne soit pas la même date est $(1 - \frac{1}{365})$. Expliquez ce résultat à partir de la probabilité à priori donnée ci-haut.
- B** Pour trois personnes, la probabilité qu'aucune n'ait son anniversaire le même jour est $(1 - \frac{1}{365}) \times (1 - \frac{2}{365})$. Pourquoi?
- C** Montrez que pour une classe de 23 élèves, il y a plus d'une chance sur deux qu'au moins deux élèves fêtent leur anniversaire le même jour.

Problème 1.4 : Des juges impartiaux?

Six juges doivent classer vingt candidats. Chacun d'entre eux connaît bien un des candidats. Une fois la compétition terminée, on s'aperçoit que les six candidats connus des juges se retrouvent dans les dix premières places. Quelle est la probabilité que ceci se soit produit par hasard et que les juges aient vraiment été impartiaux?

Problème 1.5 : Le triangle de Pascal (d'intérêt historiq)

On prend l'équation suivante comme définition des nombres C_n^N

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N C_n^N p^n q^{N-n}.$$

A En utilisant le fait que $(p+q)^N (p+q) = (p+q)^{N+1}$ trouvez une relation entre les C_n^N et les $C_{n'}^{N-1}$ et montrez qu'on peut résumer le résultat à l'aide de l'algorithme suivant, dit "triangle de Pascal".

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & 1 & & & & \\
 & & & & & 1 & & 1 & \\
 & & & 1 & & 2 & & 1 & \\
 & & 1 & & 3 & & 3 & & 1 \\
 & 1 & & 4 & & 6 & & 4 & & 1 \\
 1 & & 5 & & 10 & & 10 & & 5 & & 1
 \end{array}$$

Algorithme : Chaque nombre est la somme des deux nombres immédiatement au-dessus de lui à gauche et à droite. Le nombre C_n^N apparaît dans la $(n+1)$ ième position de la $(N+1)$ ième rangée (à moins qu'on ne numérote rangées et colonnes à partir de zéro, en quel cas, C_n^N apparaît dans la n ième position de la N ième rangée).

B Montrez que $C_n^N = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ satisfait l'algorithme du triangle de Pascal.

Problème 1.6 : Mouvement Brownien

Une particule se déplace en une dimension d'une distance ℓ pendant un temps τ entre chaque collision. À chacune de ces collisions, elle change de direction, allant à droite avec une probabilité $p = 1/2$ ou à gauche avec une probabilité $q = 1/2$. Utilisant ce que vous savez sur la binomiale, (valeur moyenne, variance...) démontrez que

$$\langle x \rangle = 0 \tag{1.195}$$

1. Introduction aux méthodes statistiques

$$\langle x^2 \rangle = D t \quad (1.196)$$

où x est la distance parcourue depuis le point de départ à $x = 0$ au temps $t = 0$ et le nombre de collisions fait au temps t est $N = t/\tau$. La constante de diffusion D est donnée par

$$D = \ell^2/\tau \quad (1.197)$$

Problème 1.7 : Moyenne et probabilités dans un jeu de hasard

Un de vos amis vous propose de jouer deux cents fois avec lui au jeu suivant. Vous lancez deux dés. Si vous faites un sept, il vous donne 4.00\$ et si vous ne faites pas un sept, vous lui donnez 1.00\$. Combien croyez-vous gagner ou perdre après deux cents lancers. Accepterez vous de jouer? Votre ami l'est-il toujours?

Problème 1.8 : Erreur sur la moyenne

Soit la probabilité $P(i)$ pour une variable aléatoire discrète i . Par exemple, $P(i)$ pourrait être la probabilité de rouler la valeur i dans le jeu de dés précédent. Soit le gain $g(i)$ pour une valeur i des dés. Le gain moyen est donné par

$$\bar{g} = \sum_{i=2}^{12} g(i) P(i) \quad (1.198)$$

et l'écart quadratique moyen par

$$\sigma^2 = \overline{g^2} - \bar{g}^2 \quad (1.199)$$

Maintenant, considérons une autre variable aléatoire, soit le gain après N parties, normalisé par le nombre de parties.

$$G = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N g_n \quad (1.200)$$

A Quelle est la distribution de probabilité pour cette variable aléatoire? (Produit des probabilités)

B Obtenez la valeur moyenne de G en fonction de \bar{g} .

C Montrez que l'écart type de la distribution de G est plus petite que l'écart type de la distribution de g par un facteur $1/\sqrt{N}$.

D Quelle est l'erreur sur l'estimé de vos gains ou pertes dans le problème précédent avec votre ami? Cela renforce-t-il votre décision?

Problème 1.9 : Calculs avec la gaussienne

Un expérimentateur donne un tableau de différentes mesures expérimentales de la même quantité x . Il vous dit que la valeur moyenne de x est ℓ et que l'écart type de l'ensemble des mesures est σ . Ceci veut dire que la probabilité qu'une mesure donnée se retrouve entre la valeur x et la valeur $x + dx$ est donnée par

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-(x-\ell)^2 / (2\sigma^2)\right] dx$$

- A** Montrez que cette distribution de probabilité est normalisée.
- B** Vérifiez la valeur moyenne $\langle x \rangle$ et l'écart type $\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$ de cette distribution de probabilité.
- C** En regardant les mesures expérimentales, vous notez qu'environ une mesure sur trois se situe en dehors de l'écart type. Est-ce cohérent avec l'hypothèse de départ?
- D** Calculer la probabilité que la mesure soit comprise *i*) entre $-\infty$ et $\ell - \sigma$, *ii*) entre $\ell - \sigma$ et $\ell + \sigma$ et *iii*) entre $\ell + \sigma$ et ∞ .

Problème 1.10 : Quelques statistiques de radioactivité ^a

Des particules α sont émises par une source radioactive pendant un intervalle de temps T . Cet intervalle de temps T est beaucoup plus petit que le temps de vie de la substance radioactive, de telle sorte qu'on pourra supposer que le nombre d'atomes qui ne sont *pas* encore désintégrés durant l'intervalle T demeure très bien approximé par une constante. Considérons maintenant un sous-intervalle de temps $\Delta t \ll T$. Puisque les particules sont émises au hasard, le nombre de désintégrations se produisant durant un intervalle Δt est indépendant des désintégrations qui se sont produites à d'autres temps. De plus, on peut choisir Δt tellement petit que la probabilité de plus d'une désintégration dans le temps Δt est négligeable. On a donc une probabilité $p \ll 1$ d'avoir une désintégration dans l'intervalle Δt . On a cependant $N = T/\Delta t$ "essais" durant notre période d'observation T . En répétant l'expérience un grand nombre de fois pour la période T on sait que le nombre moyen de désintégrations durant cet intervalle est donné par $Np = \lambda$. Le nombre λ est un nombre fini, relativement petit.

- A** Expliquez pourquoi la distribution de probabilité pour que n désintégrations se produisent durant l'intervalle T est une binomiale

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.201)$$

On montrera, en suivant les étapes ci-dessous, que dans la limite $p \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$, $Np = \lambda$, cette distribution prend la forme dite de Poisson, ^b

$$W(n, \lambda) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad (1.202)$$

B Comme N est grand alors que n/N et p sont petits, justifiez la séquence d'approximations suivantes pour le développement en p et en n/N

$$q^{N-n} = (1-p)^{N-n} = \exp[(N-n)\ln(1-p)] \approx \exp[p(n-N)] \quad (1.203)$$

$$\approx \exp(-Np) = \exp(-\lambda). \quad (1.204)$$

Remarque 1.34. On retrouve continuellement ce genre d'approche en théorie des probabilités. Elle est de loin préférable au développement en série direct. En effet, supposons qu'on veuille trouver la limite N grand de

$$(1-p)^N \quad (1.205)$$

lorsque p est petit. Il n'est pas très fructueux de faire le développement direct

$$(1-p)^N \simeq 1 - Np + \dots \quad (1.206)$$

car $Np \gg 1$ veut dire qu'on a dépassé le rayon de convergence de la série.

C Comme N est grand, on peut utiliser la formule de Stirling pour les factorielles où N apparaît. Plus spécifiquement, on a

$$N! \approx \exp[N \ln N - N] \quad (1.207)$$

$$(N-n)! \approx \exp[(N-n)\ln(N-n) - N + n] \quad (1.208)$$

Montrez à partir de cette approximation de Stirling qu'à l'ordre dominant du développement en n/N ,

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \frac{N^n}{n!} \quad (1.209)$$

D Utilisant les résultats de b) et c), montrez que dans cette limite, la binomiale devient la distribution de Poisson.

E Montrez que la distribution de Poisson est normalisée, c'est-à-dire que

$$\sum_{n=0}^{\infty} W(n, \lambda) = 1 \quad (1.210)$$

F Prouvez que

$$e^{-\lambda} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} [W(n, \lambda) e^{\lambda}] = n W(n, \lambda) \quad (1.211)$$

G Utilisez les résultats de e) et de f) pour montrer que la valeur moyenne de la distribution de Poisson est donnée par,

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n W(n, \lambda) = \lambda \quad (1.212)$$

H Par des moyens semblables, calculez l'écart quadratique moyen $\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ pour la distribution de Poisson.

-
- a. Reif, Prob. 1.12 et 1.9
b. Reif, Prob. 1.9

Problème 1.11 : Les erreurs de frappe^a

Supposons qu'on trouve 625 erreurs de typographie au total dans un livre de 500 pages. Quelle est la probabilité d'avoir deux erreurs dans une page? Expliquez votre choix de distribution.

-
- a. Reif, Prob. 1.11

Problème 1.12 : Élimination du bruit^a

Pour observer la surface d'une planète, il est très utile d'envoyer des signaux radar pendant un temps disons τ , et de détecter ce signal plus tard pendant le même temps τ . Le signal a qui nous revient, est souvent corrompu par du bruit, en d'autres mots

$$a = a_s + a_b$$

où a_s est le signal qu'on veut vraiment détecter, et a_b est le bruit. Supposons qu'on soit dans un cas où le bruit est beaucoup plus fort que le signal, c'est-à-dire

$$\sqrt{\langle (\Delta a_b)^2 \rangle} \gg a_s.$$

Dans l'équation ci-dessus on a défini $\Delta a_b = a_b - \langle a_b \rangle$. La situation n'est pas désespérée quand même. Montrez que si $\langle a_b \rangle = 0$, alors en envoyant et détectant plusieurs fois le même signal radar, on peut finalement extraire le signal du bruit. Estimez le nombre de fois qu'il faudra envoyer le signal radar sachant l'intensité du bruit et du signal à détecter.

-
- a. Reif, Prob. 1.21

Problème 1.13 : Changements de variables^a

Soit un ensemble d'oscillateurs harmoniques de masse m et de constante de ressort k . On sait que l'énergie de chacun des oscillateurs est la même, soit E , mais que le temps auquel chacun a été démarré est aléatoire (mais distribué uniformément, c'est-à-dire sans qu'un temps soit plus probable que l'autre). Trouvez la densité de probabilité $p(x)$ telle que $p(x)dx$ est la probabilité que la position d'une des masses soit dans l'intervalle entre x et $x + dx$.

-
- a. Q2001

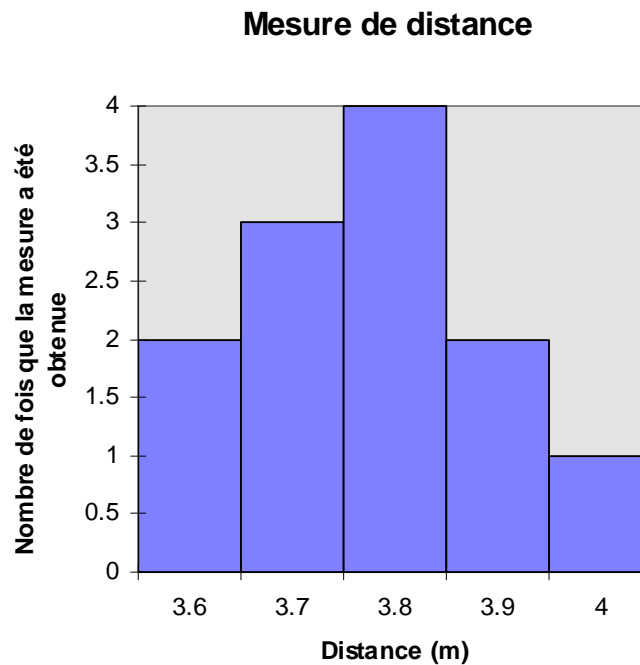


FIGURE 1.12
Résultats de mesures primitives de distance.

Problème 1.14 : Mesures expérimentales

La Fig.(1.12) montre les résultats d’une mesure primitive de distance.

- A** Quelle est la valeur moyenne mesurée?
- B** Quel est l’écart type de la distribution des mesures?
- C** Estimez l’erreur sur la valeur de la moyenne.

Problème 1.15 : Configurations de bosons

La dérivation originale de Bose sur les statistiques de Bose-Einstein était basée sur des raisonnements semblables à ceux qui suivent.

- A** Soit un ensemble de n barres verticales identiques et de p objets identiques. Montrez qu’il y a

$$\frac{(p+n)!}{n!p!}$$

façons de les ordonner si on ne compte pas les permutations des objets entre eux et les permutations des barres verticales entre elles. Pour être plus spécifique, les deux rangées ci-dessous sont

deux façons différentes d'ordonner les objets et les barres verticales, mais si deux barres verticales (|) sont permutées entre elles, ou si deux objets (o) sont permutés entre eux dans une rangée, l'ordre n'est pas considéré comme différent.

$$\begin{array}{cccccccc}
 o & | & o & o & | & o & o & o & \cdots \\
 | & | & o & | & o & o & | & o & \cdots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{array}$$

B Soit un ensemble de N particules identiques. Utilisant le résultat précédent, combien y a-t-il de façons de répartir ces N particules dans m boîtes (chacune des «boîtes» en pratique est une copie du même niveau d'énergie quantique). Chaque boîte peut contenir un nombre arbitraire de particules. De telles particules identiques s'appellent bosons. Toutes les particules élémentaires (incluant le photon) sont soit des bosons, soit des fermions!

Problème 1.16 : Configurations de fermions

On peut aussi avoir des particules identiques qui sont des fermions. Cependant, contrairement aux bosons, on ne peut pas en mettre plus d'une par niveau d'énergie («boîte»). Si on a M niveaux d'énergie et N fermions, avec $M > N$, combien y a-t-il de façons de répartir les N particules dans les M niveaux d'énergie? Le résultat est différent du cas des bosons. Un niveau d'énergie est soit vide, soit occupé.

Problème 1.17 : Erreur quadratique moyenne

Montrez que pour toute distribution de probabilité,

$$\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \quad (1.213)$$

Problème 1.18 : Pile ou face truqué

Supposons qu'une pièce de monnaie truquée tombe du côté pile avec une probabilité $p = 0.55$. Si vous gagnez 1\$ à chaque fois que la pièce tombe sur pile et que vous perdez 1.02\$ à chaque fois qu'elle tombe sur face,

A Quel est votre gain moyen dans une partie composée de 10 lancers?

B Quel est votre gain moyen dans une partie composée de 100 lancers?

C Si vous ne pouvez faire qu'une partie, choisirez-vous une partie de 10 lancers ou de 100 lancers? Vérifiez deux cas, celui où on maximise le gain et celui où on minimise les pertes d'argent.

1. Introduction aux méthodes statistiques

Quantifiez votre réponse en discutant de l'écart type.

Problème 1.19 : Sondages

Vous désirez faire un sondage pour savoir l'opinion de l'électorat sur une question référendaire hypothétique. Combien de personnes devrez-vous interroger pour obtenir avec une précision de l'ordre de $\pm 3\%$ le pourcentage de personnes qui voteront pour le OUI ou pour le NON. Vous pouvez supposer que le vote sera très serré.

Problème 1.20 : Variance de la population

Supposons qu'on calcule

$$S^2 = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (1.214)$$

où

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (1.215)$$

où x_i représente le résultat d'une mesure. On suppose que chaque mesure est indépendante et obtenue de la densité de probabilité $P(x)$. Sachant que la moyenne de la population s'annule, c'est-à-dire que $\int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = 0$, montrez, en moyennant S^2 sur la population (i.e. avec $P(x) dx$), qu'on peut estimer la variance de la population $\sigma^2 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x) dx$ à l'aide de $\sigma^2 = S^2/(N-1)$. Notez que si on sait dès le départ que $\bar{x} = 0$, alors $\sigma^2 = S^2/N$. C'est comme si le fait de ne pas connaître la valeur de la moyenne lorsqu'on calcule S^2 nous enlève «un degré de liberté» (Il faut diviser par $N-1$ plutôt que par N).

Problème 1.21 : Inégalité de Tchébychev

Soit une densité de probabilité $P(x)$ ayant une variance σ^2 et une moyenne nulle. Montrez que la probabilité que x soit plus grand que t obéit à l'inégalité, dite de Tchébychev,

$$\int_t^{\infty} P(x) dx \leq \frac{\sigma^2}{t^2}. \quad (1.216)$$

Comment généraliseriez-vous ce résultat au cas où la moyenne n'est pas nulle?

Problème 1.22 : Le paradoxe du chevalier de Méré

Est-il avantageux, lorsqu'on joue au dé, de parier sur l'apparition d'un 6 en lançant 4 fois le dé? Est-il avantageux de parier sur l'apparition d'un double-six, quand on lance 24 fois deux dés? Le chevalier de Méré, qui était un grand joueur, avait remarqué que le premier jeu était avantageux.

Et en effet, la probabilité d'apparition d'un 6 en lançant 4 fois un dé est de 0,5177.

Se laissant abuser par un argument fallacieux, le chevalier considérait que le deuxième pari était aussi avantageux : en lançant un dé, il y a 6 issues; en lançant deux 2 dés, il y en a 36, soit 6 fois plus. Puisqu'il est avantageux de parier sur l'apparition d'un 6 en lançant le dé 4 fois de suite, il doit être avantageux de miser sur l'apparition d'un double-six en lançant un dé $24 = 4 \times 6$ fois de suite. Malheureusement pour le chevalier, les règles des probabilités sont plus complexes, et c'est Pascal qui calcula la vraie probabilité 0,4914.

Elle est très légèrement inférieure à $1/2$: le deuxième jeu n'est pas avantageux!

Trouvez le raisonnement utilisé par Pascal pour arriver à ces résultats.

Le chevalier de Méré était un noble de la cour de Louis XIV. Selon une lettre de Pascal à Fermat (datant du 29/07/1654), il «avait très bon esprit, mais n'était pas géomètre».

Tiré de http://www.bibmath.net/dico/index.php3?action=affiche&quoi=./c/chev_mere.html

Problème 1.23 : Les sondages avec de petits nombres

Dans la vie de tous les jours, nous avons tendance à accorder plus de signification qu'ils ne le méritent à des sondages faits avec de petits nombres. Par exemple, supposons qu'on sait qu'un candidat aux élections a été le favori de 60% de l'électorat. Si, juste avant l'élection, vous aviez questionné 5 personnes au hasard pour leur demander pour qui elles voteraient, quelle est la probabilité que 60% d'entre eux, c'est-à-dire $3/5$ vous aient dit qu'elles voteraient pour le candidat favori?

Problème 1.24 : Marche aléatoire à 3 pas

A Supposons une marche aléatoire où on peut faire 3 types de pas, avec les probabilités respectives p, q et r où $p+q+r=1$. Quelle est la probabilité dans une marche de N pas au total de faire n_1 pas ayant la probabilité p , n_2 pas ayant la probabilité q et $N - n_1 - n_2$ pas ayant la probabilité r . Indice : Pour le préfacteur, comptez le nombre de façons de faire les n_1 pas de probabilité p indépendamment du type des autres pas, puis multipliez par le nombre de façons parmi les $N - n_1$ pas restants de les diviser en n_2 pas de probabilité q et $(N - n_1) - n_2$ pas de probabilité r .

B Généralisez à un nombre arbitraire de types de pas. Le préfacteur est une "multinomiale".

Problème 1.25 : Fonction caractéristique pour une gaussienne

Soit $P(x)$ une distribution de probabilité quelconque. La fonction caractéristique, ou fonction génératrice des moments est définie par

$$\langle e^{-ikx} \rangle \equiv \int dx P(x) e^{-ikx}. \quad (1.217)$$

Ce n'est pas une idée différente de la fonction génératrice des moments définie par $\langle e^{ax} \rangle$

1. Introduction aux méthodes statistiques

A Montrez que les moments peuvent être calculés à partir de

$$\left(i \frac{\partial}{\partial k}\right)^n \langle e^{-ikx} \rangle \Big|_{k=0} = \langle x^n \rangle.$$

B Soit une gaussienne $P(x)$ de moyenne $\mu = 0$ et de variance σ^2 . Calculez la fonction caractéristique pour cette gaussienne. Il suffit de faire le changement de variable $x \rightarrow x + \mu$ dans l'intégrale, de compléter le carré dans l'argument de l'exponentielle et de faire l'intégrale en utilisant ce que l'on connaît de la normalisation pour démontrer que la fonction caractéristique ressemble aussi à une gaussienne.

C La fonction génératrice d'une quantité qui s'appelle les cumulants est donnée par

$$f(k) = \ln \langle e^{-ikx} \rangle. \quad (1.218)$$

Montrez que le seul cumulant non-nul dans le cas discuté en b) est le deuxième et montrez que ce deuxième cumulant est la même chose que la variance.

Problème 1.26 :

La fonction génératrice des cumulants peut aussi être définie par

$$f(\alpha) = \ln \langle e^{\alpha x} \rangle. \quad (1.219)$$

Montrez que dans le cas général, le premier cumulant est égal à la moyenne et le deuxième cumulant est égal à la variance. Tous les cumulants de la gaussienne s'annulent sauf le deuxième. Le troisième cumulant en général nous renseigne sur l'asymétrie de la distribution de probabilité. Des quantités comme $\langle x^2 \rangle \langle x \rangle$ contribuent au troisième moment $\langle x^3 \rangle$. Le troisième cumulant se débarrasse de ces contributions "triviales". Le même type de raisonnement s'applique à tous les cumulants.

CHAPITRE 2

DESCRIPTION STATISTIQUE DES SYSTÈMES PHYSIQUES

Dans ce chapitre, nous allons combiner nos connaissances des lois physiques avec celles de la statistique, ou de la théorie des probabilités. C'est à dire que nous commençons la «physique statistique» ou «mécanique statistique». Nous procéderons comme dans le problème du jeu de dés, qui est aussi un problème mécanique dont la solution semble en principe connue. Les étapes que nous suivrons sont donc les suivantes

- *Spécification de l'état du système.* Dans le jeu de dés, un état est spécifié par le résultat d'un lancer de dés. C'est ici que nous introduirons le concept important d'*état microscopique* et *état macroscopique*. Dans le jeu de dés, on spécifie l'état microscopique en spécifiant la valeur prise par chaque dé séparément et on spécifie l'état macroscopique en donnant le résultat total, c'est-à-dire la somme des nombres écrits sur chaque dé.
- *Spécification de l'ensemble statistique.* Dans le jeu de dés, l'ensemble est l'ensemble des lancers. L'ensemble qu'on veut obtenir ici doit décrire les systèmes sujets à certaines contraintes extérieures et à l'équilibre thermodynamique. Il faudra donc définir ce qu'est un état d'équilibre thermodynamique.
- *Postulat sur les probabilités à priori.* Dans le jeu de dés, on donne à chaque résultat écrit sur la face d'un dé une probabilité à priori égale.
- *Calcul de probabilités pour différents cas.* Dans le jeu de dés, on peut demander la probabilité d'obtenir par exemple un total de 18 en lançant simultanément cinq dés. La probabilité d'obtenir ce résultat se calcule à partir des probabilités à priori.

Une fois la discussion de la description statistique du problème physique terminée, nous commencerons à expliquer plus en détail ce qu'on veut dire par

- Équilibre thermodynamique
- interactions thermiques et mécaniques entre systèmes.

Un résultat général très important que nous dériverons sera que

- Le nombre d'états microscopiques accessibles pour les systèmes macroscopiques augmente comme une puissance énorme de l'énergie

Un autre concept important que nous dégagerons est celui de

- processus quasi-statique.

Du point de vue mathématique, nous apprendrons à manipuler

2. Description statistique des systèmes physiques

— différentielles exactes et inexactes.

À la fin de ce chapitre, vous pourrez par exemple décrire l'espace des phases pour un oscillateur harmonique classique et de là calculer la probabilité que sa position prenne une valeur donnée. Vous pourrez aussi faire des calculs pour des problèmes quantiques tels que le suivant : Sachant l'énergie totale d'un système de spins, calculez la distribution de probabilité pour son aimantation. Vous pourrez aussi reconnaître que chaleur et travail infinitésimal ne sont pas des différentielles exactes et calculer le travail fait dans un processus quasi-statique.

Nous reviendrons sur toutes ces notions dans le chapitre suivant. Ce chapitre n'est en quelque sorte qu'un premier aperçu des notions que nous développerons de façon plus mathématique plus tard.

2.1 Description statistique et postulat de base

2.1.1 L'état *microscopique* d'un système est décrit par des nombres quantiques et dans le cas classique par un point dans l'espace de phases ¹

Point de vue quantique : En mécanique quantique, un état *stationnaire*, c'est-à-dire indépendant du temps, est décrit par ses *nombres quantiques*. Par exemple, l'état d'un électron dans une orbitale atomique est spécifié en donnant la valeur de l'énergie de l'électron, de son moment cinétique total et de sa projection selon un des axes. À cet état correspond une «fonction d'onde». Pour N particules, cette fonction d'onde

$$\psi_{n_1, n_2, \dots, n_f}(q_1, q_2, \dots, q_f)$$

spécifie l'état du système. Ici f est le nombre de degrés de liberté du système (f pour » degree's of *freedom*, suivant la notation de Reif.). Ces degrés de liberté peuvent inclure la position mais aussi des variables de spin par exemple. Les nombres n_1, n_2, \dots, n_f , sont les nombres quantiques, c'est-à-dire des nombres qui spécifient les valeurs propres d'observables qui commutent entre elles. Ces nombres quantiques identifient de façon unique l'état du système.

Remarque 2.1. Dans la notation de Dirac, l'état serait $|n_1, n_2, \dots, n_f\rangle$ et sa projection dans la base des positions serait $\psi_{n_1, n_2, \dots, n_f}(q_1, q_2, \dots, q_f) = \langle q_1, q_2, \dots, q_f | n_1, n_2, \dots, n_f \rangle$.

Exemple 2.1

Dans le cas de l'atome d'hydrogène que vous avez vu au CEGEP, les nombres quantiques sont n , le nombre quantique principal, ℓ le moment cinétique orbital, ℓ_z sa projection sur l'axe de quantification z , s le spin, s_z sa projection sur l'axe de quantification.

Exemple 2.2

Pour un oscillateur harmonique à une dimension,

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (2.1)$$

1. Reif, Sec. 2.1

et le nombre quantique n spécifie l'état du système. Pour f oscillateurs harmoniques, il faudrait spécifier n_1, n_2, \dots, n_f .

Exemple 2.3

Soit un système de N particules de position fixe mais dont le spin peut prendre deux valeurs, $\pm \frac{1}{2} \hbar$. Alors, lorsque chaque spin est indépendant, l'état du système est spécifié en donnant les nombres quantiques spécifiant la valeur du spin de chaque particule.

Point de vue classique : Bien que seule la description quantique de la matière n'amène pas de contradiction en physique statistique, la description classique peut être une excellente approximation dans certaines limites, comme nous le savons déjà. On spécifie l'état d'une particule en mécanique classique en donnant la position et la vitesse initiale de la particule. L'histoire subséquente de la particule peut être prédite en résolvant les équations de Newton. En mécanique lagrangienne (PHQ 414) on parle de coordonnées généralisée, q entrant dans le lagrangien L . En général, on appelle $p = \partial L / \partial \dot{q}$ et q des variables conjuguées. La quantité p dans le cas le plus simple est la quantité de mouvement de la particule, ce qui est évidemment relié à la vitesse simplement par la masse, $p = m v$. Dans un cas plus général, comme en présence d'un champ électromagnétique, la relation entre p et v est plus compliquée. Spécifier q et p revient à spécifier un point dans un système de coordonnées bi-dimensionnel. On appelle ce système de coordonnées «l'espace des phases».

Exemple 2.4

La figure Fig.(2.1) nous montre la trajectoire dans l'espace des phases d'un oscillateur harmonique. Rappelons-nous que la conservation de l'énergie pour un oscillateur harmonique nous donne

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} K q^2 = E \quad (2.2)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique et le deuxième est l'énergie potentielle lorsque q est la coordonnée. L'énergie totale est évidemment E . La trajectoire d'un oscillateur harmonique dans l'espace des phases est donc une ellipse.

À cause du principe d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta q \Delta p \geq h \quad (2.3)$$

on ne peut spécifier q et p simultanément à une précision plus grande que ce qui est donné ci-dessus. On divise donc l'espace des phases en cellules de dimension h . Puis, pour spécifier l'état dans notre exemple de la Fig. 2.1, on place un point dans l'espace des phases mais ce point a la grosseur d'une cellule, h , à cause de l'incertitude quantique. La dimension d'une cellule dans l'espace des phases apparaît ici un peu arbitraire et c'est effectivement le cas. Le choix de la constante de Planck h s'imposera lorsqu'on fera plus loin la limite classique de résultats quantiques.

Pour N particules classiques se déplaçant dans un espace à trois dimensions, l'espace des phases est de dimension $6N$ puisqu'il faut trois coordonnées spatiales et trois coordonnées de quantité de mouvement pour spécifier la position de chaque particule. Chacune des cellules occupe donc un volume h^{3N} .

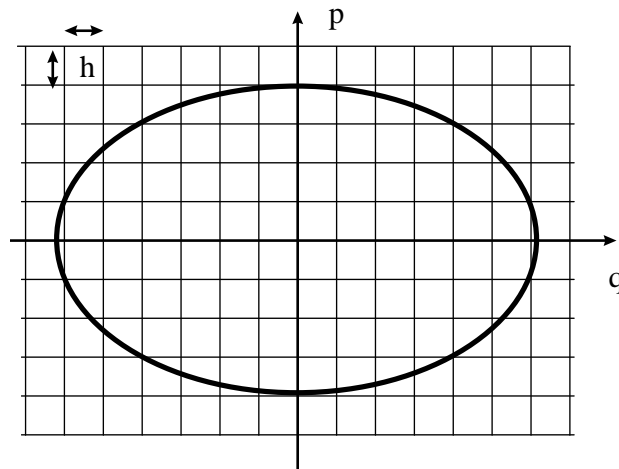


FIGURE 2.1

Trajectoire d'un oscillateur harmonique simple dans l'espace des phases. Chaque cellule de l'espace des phases occupe une surface h .

2.1.2 L'état *macroscopique* est spécifié par des contraintes externes et des quantités conservées

Dans le monde réel, nous ne possédons jamais assez d'informations sur les systèmes macroscopiques pour savoir dans quel état microscopique ils sont précisément. Dans un gaz par exemple, il est impossible de mesurer les vitesses et positions de toutes les particules. Nous ne connaissons que quelques contraintes macroscopiques. Par exemple, nous savons que le gaz est maintenu à une certaine pression, ou nous savons que le système de spins est soumis à un certain champ magnétique. Une valeur donnée de la pression peut correspondre à plusieurs états microscopiques.

L'état macroscopique est donc spécifié par quelques variables externes comme le champ magnétique, la volume, etc... et par quelques variables «internes» comme l'énergie totale, le nombre total de particules etc... Le point clé est qu'un très grand nombre d'états microscopiques correspondent au même état macroscopique.

Exemple 2.5

Considérons une boîte de volume V contenant N particules d'un gaz dont l'énergie totale est E , et dont la quantité de mouvement totale et le moment cinétique total s'annulent. Il n'y a aucun champ externe. Ceci spécifie l'état macroscopique de ce gaz. Nous pourrions aussi spécifier que l'énergie totale se répartit de telle sorte que la moitié gauche a une énergie totale E_g et la moitié droite une énergie totale $E_d = E - E_g$. Il s'agit d'un autre état macroscopique de ce gaz.

2.1.3 À l'équilibre thermodynamique les propriétés d'un système ne dépendent ni du temps ni de la façon dont l'équilibre a été atteint

Les systèmes qu'on veut décrire ici sont à l'équilibre thermodynamique. Il faut donc définir ce qu'on veut dire par cette expression, "équilibre thermodynamique" ou "équilibre statistique".

- Dans un système en équilibre thermodynamique, toutes les observations de variables macroscopiques (densité, pression, etc...) faites, même sur une petite partie du système, ne dépendent pas du temps à condition que la mesure soit faite pendant un temps plus long qu'un temps fini qu'on appelle le temps de relaxation du système. En d'autres mots, il existe un temps de moyennage fini au-delà duquel l'expérience donnera un résultat indépendant du temps. (L'équivalence entre moyenne temporelle et moyenne d'ensemble s'appelle ergodicité. Un système ergodique visite au cours du temps tous ses états microscopiques accessibles. Ce postulat est suffisant, mais pas nécessaire pour assurer la validité de la mécanique statistique.)
- Un système atteint l'équilibre thermodynamique lorsqu'on l'a laissé évoluer (en présence de contraintes extérieures indépendantes du temps) *beaucoup plus longtemps* que le temps de relaxation. (Cette échelle de temps peut être très différente du temps de relaxation dont il est question dans le paragraphe précédent).

L'observation nous force à accepter l'idée que tous les systèmes macroscopiques sujets à des contraintes extérieures fixes atteignent éventuellement l'équilibre thermodynamique. C'est la théorie cinétique qui nous renseigne sur le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Nous n'avons pas besoin pour le moment de spécifier la valeur de ce temps de relaxation, seulement de savoir qu'il existe et qu'en pratique il peut être plus court que les temps accessibles en laboratoire.

Il est important de noter que les systèmes macroscopiques ont la propriété de «s'auto-moyenner». En effet, en général les corrélations entre différentes parties d'un système ne s'étendent que sur une distance finie ξ appelée longueur de corrélation. Si la sonde utilisée pour observer agit sur des distances plus grandes que la longueur de corrélation, alors nous aurons besoin d'attendre moins longtemps pour observer le résultat moyen puisque chaque observation sur un volume L^3 revient déjà à moyenner sur $(L/\xi)^3$ systèmes différents. C'est ce qu'on entend par s'automoyenner. L'existence d'une longueur de corrélation et du phénomène d'automoyennage donne une autre façon de comprendre pourquoi des mesures sur un seul système macroscopique peuvent donner le même résultat que la moyenne statistique sur un ensemble de systèmes. Rappelons-nous que dans le cadre du théorème central limite, la valeur moyenne est égale à la valeur la plus probable.

Exemple 2.6

Considérons un gaz dans un contenant isolé. Son indice de réfraction dépend de la densité. Si on mesure son indice de réfraction à l'aide d'un laser de faible intensité, l'indice de réfraction mesuré dans un cm^3 à différents points du gaz, sera le même partout si on attend suffisamment longtemps. «Suffisamment» en pratique ne correspond pas à un temps très long. La condition initiale pourrait être que tout le gaz est d'un seul côté du contenant ou peu importe. La configuration finale typique contient une distribution uniforme de gaz.

Exemple 2.7

Considérons un matériau magnétique soumis à un champ magnétique. L'aimantation en différents points, mesurée par un magnétomètre, ne dépend pas du temps si le champ magnétique extérieur est gardé fixe suffisamment longtemps pour que le système atteigne l'équilibre.

Remarque 2.2. *L'atteinte de l'équilibre thermodynamique touche la question de l'irréversibilité, question sur laquelle nous reviendrons plus tard. En mécanique classique, les systèmes qui atteignent*

2. Description statistique des systèmes physiques

l'équilibre thermodynamique sont des systèmes non-intégrables dans le sens où il existe des interactions faibles (résiduelles) avec l'environnement ou à l'intérieur même du système qui lui permettent d'explorer une grande partie de l'espace des phases délimité par les contraintes.

Remarque 2.3. *Équilibre thermodynamique et interactions; Nous allons discuter principalement des modèles de systèmes physiques où il n'y a pas d'interactions. Cependant, il est clair que pour atteindre l'équilibre thermodynamique, il doit y avoir des interactions. Plus ces interactions sont faibles, plus le système prend de temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les corrections à nos résultats seront en général négligeables si les énergies associées aux interactions sont beaucoup plus faible que l'énergie moyenne associée à l'agitation thermique.*

2.1.4 Dans l'ensemble statistique microcanonique, l'énergie totale est spécifiée²

Considérons les systèmes macroscopiques isolés ayant atteint l'équilibre thermodynamique et pour lesquels on peut spécifier les valeurs des champs externes, (gravitationnel, magnétique, électrique), les contraintes comme le volume, ainsi que les valeurs de quantités mécaniques conservées. Une quantité conservée est indépendante du temps pour un système isolé. Par exemple, le nombre total de particules, ainsi que l'énergie totale, la quantité de mouvement totale et le moment cinétique total peuvent être utilisés pour spécifier l'état macroscopique d'un système isolé. Ceci est loin de spécifier l'état microscopique d'un système.

Définition 2.1. L'ensemble formé de tous les états microscopiques, qui sont cohérents avec un état macroscopique donné, est l'ensemble dit microcanonique. Pour l'ensemble microcanonique un état macroscopique est caractérisé par les champs (électrique, magnétique, gravitationnel...), les contraintes comme le volume, et les quantités conservées comme l'énergie, le nombre de particules, le moment cinétique, la quantité de mouvement..

Remarque 2.4. *Puisque l'équilibre thermodynamique est indépendant du temps, il est normal que les quantités conservées (i.e. indépendantes du temps) apparaissent dans la définition des ensembles statistiques qu'on veut utiliser pour décrire cet équilibre. Ces ensembles statistiques ne peuvent pas dépendre de quantités mécaniques qui dépendent du temps.*

Exemple 2.8

Soit un système de trois spin 1/2. Pour être un système macroscopique il faudrait plus que trois spins, mais vous pourrez facilement généraliser notre discussion. Lorsque le moment magnétique μ associé au spin pointe dans la direction d'un champ magnétique externe H , il a une énergie $-\mu H$ alors que son énergie est $+\mu H$ s'il pointe dans la direction opposée. Si l'énergie totale du système est $-\mu H$ alors, trois états microscopiques sont possibles

Numéro de l'état	Nombres quantiques	Moment magnétique	Énergie totale
1	- + +	μ	$-\mu H$
2	+ - +	μ	$-\mu H$
3	+ + -	μ	$-\mu H$

2. Reif, Sec. 2.2

Numéro de l'état	Nombres quantiques	Énergie totale
1	+ + + - -	$-\mu H$
2	+ + - + -	$-\mu H$
3	+ - + + -	$-\mu H$
4	- + + + -	$-\mu H$
5	+ + - - +	$-\mu H$
6	+ - + - +	$-\mu H$
7	- + + - +	$-\mu H$
8	+ - - + +	$-\mu H$
9	- + - + +	$-\mu H$
10	- - + + +	$-\mu H$

FIGURE 2.2

Exemple d'ensemble microcanonique avec cinq spins.

Remarque 2.5. ** En théorie cinétique il faudra aussi utiliser la notion d'ensemble, mais les ensembles dans ce cas sont des sous-ensembles de l'ensemble microcanonique puisqu'on étudie comment certaines conditions initiales particulières évoluent vers l'équilibre thermodynamique et le temps pris pour le faire.*

2.1.5 Postulat de base pour l'ensemble microcanonique, tous les états microscopiques sont équiprobables

Dans l'ensemble microcanonique tel que décrit ci-haut, il n'y a aucune raison de croire qu'un système donné est dans un des états microscopiques plutôt qu'un autre, puisque chacun satisfait les contraintes. Nous faisons donc l'hypothèse suivante.

Axiome 2.1. Tous les états microscopiques d'un ensemble microcanonique sont équiprobables.

Exemple 2.9

Dans notre système à trois spins de la section précédente, chacun des trois états a la même probabilité, soit $1/3$. La probabilité qu'un spin donné ait un moment magnétique positif est de $2/3$ alors que cette probabilité est de $1/3$ d'obtenir un moment magnétique négatif. Il faut donc faire attention. Chaque spin a deux états possibles et chacun ici n'a pas la probabilité $1/2$ car il faut se restreindre aux états qui satisfont les contraintes externes. *Dans le jeu de dés par exemple, la probabilité d'obtenir un cinq sur une face en lançant deux dés n'est pas la même dans le cas d'un lancer quelconque que dans le cas où je sais que le total affiché par les deux dés est sept. L'ensemble de départ est différent dans les deux cas (retournez à notre exemple de graines de tulipes!)*

2. Description statistique des systèmes physiques

Exercice 2.1

La figure 2.2 illustre un autre problème avec cette fois-ci cinq spins. La contrainte macroscopique est que l'énergie totale est encore égale à $-\mu H$. Tous les états microscopiques cohérents avec cette contrainte sont illustrés. Quelle est la probabilité que le moment magnétique total des deux derniers spins du côté droit soit égal à zéro? Cette probabilité est-elle différente si je pose la même question pour une autre paire de spins, disons les deux derniers à gauche, ou les deux du milieu? Pourquoi?

On trouve empiriquement que les états *macroscopiques* les plus probables dans l'ensemble microcanonique décrivent bien les systèmes à l'équilibre thermodynamique soumis à des contraintes mécaniques. En particulier, comme l'ensemble microcanonique est défini à partir des contraintes et des quantités conservées, il est clair que les probabilités dans cet ensemble ne dépendent pas du temps, tout comme dans l'état d'équilibre les observations ne dépendent pas du temps. Dans les systèmes à l'équilibre thermodynamique il y a des fluctuations, mais une moyenne sur un intervalle de temps plus long que le temps de relaxation, ou sur des distances plus grandes que la longueur de corrélation, donne un résultat indépendant du temps.

Exemple 2.10

Soit un système formé d'oscillateurs harmoniques de masse m , de coordonnée q et de constante de ressort K . L'énergie d'un oscillateur est donnée par

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2 \quad (2.4)$$

Si on spécifie la valeur de l'énergie E , avec une précision δE , cela ne suffit pas pour connaître la position de l'oscillateur. Par contre, si on dessine l'espace de phase Fig.(2.3) et qu'on suppose que tous les états sont équiprobables, on voit qu'on peut en déduire la probabilité de se situer dans un intervalle dq autour de q . En effet, pour l'intervalle dq illustré, cette probabilité est simplement égale au rapport entre la surface des deux petites régions noires et la surface totale comprise entre les deux ellipses. On retrouve donc ici un problème analogue à l'exemple traité dans le chapitre précédent où on changeait de variables pour trouver la projection sur l'axe horizontal d'un vecteur dont l'angle polaire est distribué uniformément. Remarquez en particulier que la probabilité d'être dans les bouts de l'ellipse est plus grande que celle d'être près de $q = 0$ (Dessinez les lignes pointillées et l'aire correspondante dans les deux cas).

Exemple 2.11

Une autre façon de voir le même exemple est de dire que la phase de l'oscillateur au départ peut être quelconque sans changer l'énergie. Il faut moyenner sur toutes ces phases.

Remarque 2.6. *La très grande majorité des états microscopiques correspondant à un état macroscopique ont les mêmes propriétés, c'est la raison pour laquelle on peut moyenner sur ces états microscopiques pour calculer des valeurs physiques. .*

2.1.6 Le postulat de base permet de calculer les probabilités pour les variables macroscopiques

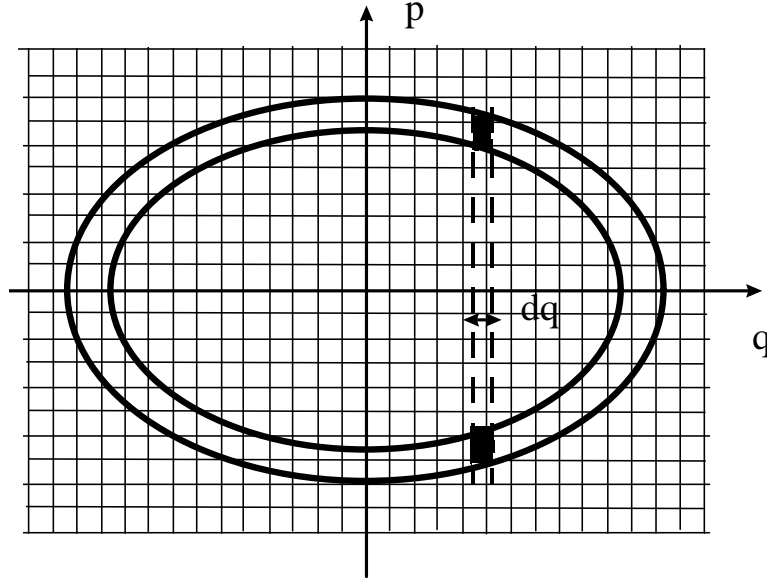


FIGURE 2.3

Calcul de la probabilité d'occuper la position q pour un oscillateur harmonique.

À partir de nos probabilités à priori, nous pouvons calculer la probabilité d'une observable physique quelconque. Pour ce faire, nous avons besoin de $\Omega(E)$, le nombre d'états microscopiques pour un système donné ayant une énergie totale comprise entre E et $E + \delta E$. En général, il faut spécifier le volume, les champs extérieurs comme le champ magnétique ou gravitationnel, le nombre de particules et toutes les autres quantités conservées. Pour simplifier la discussion dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur une seule variable E . C'est pourquoi nous écrivons $\Omega(E)$. Supposons qu'une observable physique y puisse prendre plusieurs valeurs y_k qu'on indice avec k . Par exemple, y_k peut être la densité des particules dans une partie d'une boîte contenant un gaz. La probabilité d'obtenir cette valeur est simplement donnée par

$$P(y_k) = \frac{\Omega(E; y_k)}{\Omega(E)} \quad (2.5)$$

où $\Omega(E; y_k)$ représente le nombre d'états microscopiques où l'observable énergie prend la valeur E et l'observable y prend la valeur y_k . La valeur moyenne de y_k est ensuite donnée par

$$\bar{y} = \frac{\sum_k y_k \Omega(E; y_k)}{\Omega(E)} \quad (2.6)$$

Les calculs sont en principe directs, bien qu'en pratique ils puissent être très compliqués.

Il est important de se rendre compte qu'on peut aussi estimer la largeur de la distribution, c'est-à-dire les fluctuations

$$\overline{y^2} - \bar{y}^2 = \frac{\sum_k (y_k - \bar{y})^2 \Omega(E; y_k)}{\Omega(E)} \quad (2.7)$$

2. Description statistique des systèmes physiques

Exemple 2.12

Retournons à nos trois spins. Nous avons déjà dit que lorsque l'énergie totale du système était de $-\mu H$ la probabilité d'obtenir un moment magnétique $+$ ou $-$ était donnée par

$$P_- = \frac{1}{3} \quad (2.8)$$

$$P_+ = \frac{2}{3} \quad (2.9)$$

De là on peut calculer le moment magnétique moyen

$$\bar{\mu} = \frac{1}{3}(-\mu) + \frac{2}{3}(\mu) = \frac{1}{3}\mu \quad (2.10)$$

et les fluctuations relatives

$$\frac{\sqrt{(\mu - \bar{\mu})^2}}{|\bar{\mu}|} = \frac{\sqrt{\frac{2}{3}(\mu - \frac{1}{3}\mu)^2 + \frac{1}{3}(-\mu - \frac{1}{3}\mu)^2}}{\frac{1}{3}\mu} = 2\sqrt{2} \quad (2.11)$$

Évidemment, dans l'exemple qui précède les fluctuations sont énormes parce qu'on considère les fluctuations du moment magnétique d'un seul spin. Dans un système macroscopique, les fluctuations par exemple de densité dans un sous-ensemble de ce système sont minuscules. Pour être plus précis, les fluctuations relatives sont de l'ordre de $1/\sqrt{N}$ où N est le nombre de particules dans le sous-ensemble.

2.1.7 Le nombre d'états microscopiques accessibles pour les systèmes macroscopiques augmente comme une puissance énorme de l'énergie⁴

La quantité clé pour faire des calculs statistiques est donc le nombre d'états accessibles $\Omega(E)$ puisque la probabilité de chaque état microscopique est $1/\Omega(E)$. Cette quantité dépend du système considéré mais aussi de l'incertitude δE que nous avons sur la mesure de l'énergie. Nous verrons cependant dans le prochain chapitre que la quantité physique la plus importante est $\ln \Omega(E)$. Cette dernière quantité est a) indépendante de δE (ou plus exactement la dépendance en δE est négligeable) et b) elle est proportionnelle au nombre de degrés de liberté du système. Ce sont ces deux résultats que nous prouverons ici.

Remarque 2.7. *L'énergie totale est un autre exemple de quantité proportionnelle au nombre de degrés de liberté : Si on double la taille du système en juxtaposant deux identiques l'un à côté de l'autre, on double le nombre de degrés de liberté et on double l'énergie totale. Une quantité qui est proportionnelle au nombre de degrés de liberté du système est une quantité dite «extensive». La quantité $\ln \Omega(E)$ est une autre quantité extensive. Les quantités extensives jouent un rôle fondamental en thermodynamique. Nous en reparlerons plusieurs fois.*

Mathématiquement, ce que nous désirons montrer c'est que

$$\ln \Omega(E) \propto f \ln E \quad (2.12)$$

4. Reif, Sec. 2.5

où f est le nombre de degrés de liberté du système. Ce résultat *qualitatif* est *très important, très fondamental*. Il sera réutilisé constamment dans le chapitre suivant. Il est essentiel entre autres pour pouvoir plus tard définir l'entropie et les quantités thermodynamiques qui en sont déduites, telle la température.

Remarque 2.8. *Il apparaîtra clairement dans la dérivation qu'il faut supposer que f devrait plus précisément ici être défini comme le nombre de degrés de liberté statistiquement indépendants. En d'autres mots, comme le nombre de régions $(L/\xi)^3$ statistiquement indépendantes. Ceci ne change rien à notre résultat final car ce nombre de régions statistiquement indépendantes est proportionnel à f et nous ne nous préoccupons pas des préfacteurs. Cette notion de longueur de corrélation est absolument nécessaire lorsqu'il y a des interactions entre les particules. Pour des particules indépendantes, cette notion est superflue (puisque la notion de particules indépendantes est essentiellement la même que la notion d'indépendance statistique.)*

Pour faire notre calcul, il est préférable de travailler avec $\Phi(E)$, le nombre total d'états microscopiques accessibles si l'énergie macroscopique prend n'importe quelle valeur plus petite que E . Lorsqu'il y a une certaine incertitude δE sur la valeur précise de l'énergie E d'un système macroscopique par exemple, le nombre d'états accessibles s'écrira

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \equiv \omega(E) \delta E \quad (2.13)$$

La quantité $\omega(E)$ s'appelle la densité d'états.

Remarque 2.9. *Il peut paraître inexacte, en tout cas c'est mélangeant, de voir $\Omega(E)$ sans signe de différentielle alors que $\Omega(E) = \omega(E) \delta E$. L'origine de cette notation ambiguë vient du fait que ce qui comptera toujours en thermodynamique sera $\ln \Omega(E)$ où δE pourra être négligé, tel que nous le verrons plus précisément bientôt.*

Commençons par faire le calcul pour un cas spécifique, celui du gaz parfait. Ensuite, nous généraliserons.

Cas particulier du gaz parfait dans la limite classique : Considérons un gaz d'atomes en interaction. L'énergie de ce système s'écrit sous la forme

$$E = K + U \quad (2.14)$$

où K représente l'énergie cinétique de chaque atome

$$K = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \quad (2.15)$$

tandis que U est l'énergie d'interaction, qui dépend des coordonnées.

Le gaz parfait se définit par

$$U = 0 \quad (2.16)$$

où U représente l'interaction entre atomes. Pour calculer le nombre d'états accessibles, nous utilisons la quantité $\Phi(E)$. Ce nombre d'états accessibles se calcule en comptant combien de cellules

2. Description statistique des systèmes physiques

de volume h^{3N} de l'espace des phases sont accessibles au gaz parfait si son énergie totale est plus petite que E . Mathématiquement, ceci se traduit par le calcul de

$$\Phi(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 dr_2 \dots dr_N \int \dots \int_{\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 < E} dp_1 dp_2 \dots dp_N. \quad (2.17)$$

Dans l'expression ci-dessus, les intégrales sur les quantités de mouvement sont restreintes au domaine

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 < E \quad (2.18)$$

Les intégrales sur les positions quant à elles sont restreintes au volume V du système puisqu'il faudrait une énergie énorme pour qu'une particule puisse sortir du contenant. Ceci violerait la restriction à une énergie plus petite que E . L'intégrale sur les coordonnées spatiales se fait donc facilement. On trouve

$$\Phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \int \dots \int_{\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 < E} dp_1 dp_2 \dots dp_N. \quad (2.19)$$

Pour calculer les intégrales sur les impulsions, il suffit de remarquer qu'elles correspondent à calculer le volume d'une sphère de dimension $3N$ et de rayon

$$|P| = \sqrt{2mE} \quad (2.20)$$

où

$$|P| = \sqrt{\sum_{i=1}^N p_i^2} \quad (2.21)$$

L'intégrale est faisable, (C'est discuté à la fin de cette sous-section) mais comme on a pas besoin des facteurs numériques, il suffit de noter que l'analyse dimensionnelle (unités) suffit à démontrer que le volume sera proportionnel au rayon de cette sphère à la puissance $3N$. Donc,

$$\Phi(E) \propto \frac{V^N}{h^{3N}} (mE)^{3N/2} \quad (2.22)$$

et conséquemment,

$$\ln \Omega(E) \approx \ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \right) = \ln \left(\frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} m^{3N/2} E^{3N/2-1} \delta E \right) \quad (2.23)$$

$$= N \ln \left(\frac{V}{h^3} (mE)^{3/2} \right) + \ln \left(\frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E} \right) \quad (2.24)$$

Le deuxième terme, $\ln \left(\frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E} \right)$, est complètement négligeable devant le premier parce que le premier est proportionnel à $N \approx 10^{23}$ alors que le deuxième est proportionnel à $\ln N \sim 53$. En effet, l'erreur sur l'énergie $\delta E/E$ est au maximum d'ordre 1 et donc, $\ln \left(N \frac{\delta E}{E} \right) \propto \ln N \propto 53$. Le résultat à retenir pour le gaz parfait est donc que, si on ne s'intéresse qu'à la dépendance en énergie, alors

$$\ln \Omega(E) \approx \frac{3}{2} N \ln E \quad (2.25)$$

Cas général. Pour calculer $\Phi(E)$ il suffit de subdiviser en pensée le système en considérant chacun des degrés de liberté f que nous supposerons ensuite statistiquement indépendants (et c'est là la clé de la preuve). Chaque degré de liberté a des nombres quantiques qui peuvent prendre quelques valeurs discrètes. Le nombre d'états accessibles pour de petits sous-systèmes $\Phi_1(\epsilon)$ sera proportionnel à l'énergie de ce degré de liberté. Pour s'en convaincre, il suffit de regarder l'exemple de l'oscillateur harmonique.⁵ Donc

$$\Phi_1(\epsilon) \propto \epsilon \sim \frac{E}{f} \quad (2.26)$$

où nous avons fait l'hypothèse naturelle que l'énergie totale du système est divisée également entre les degrés de liberté. (Nous verrons ce dernier résultat de façon plus formelle plus tard sous le nom de théorème d'équipartition.) Le nombre total d'états accessibles au système macroscopique est estimé en prenant les degrés de liberté comme statistiquement indépendants, ce qui se traduit par

$$\Phi(E) \approx [\Phi_1(\epsilon)]^f \quad (2.27)$$

et en conséquence

$$\Omega(E) \approx \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \quad (2.28)$$

$$\approx f [\Phi_1(\epsilon)]^{f-1} \frac{\partial \Phi_1(\epsilon)}{\partial E} \delta E \quad (2.29)$$

$$\approx f [\Phi_1(\epsilon)]^{f-1} \frac{\partial \Phi_1(\epsilon)}{f \partial \epsilon} \delta E \quad (2.30)$$

$$\ln \Omega(E) \approx (f-1) \ln \Phi_1(\epsilon) + \ln \frac{\partial \Phi_1(\epsilon)}{\partial \epsilon} \delta E \quad (2.31)$$

$$\approx f \ln \Phi_1(\epsilon) \approx f \ln \frac{E}{f} \quad (2.32)$$

À la dernière étape nous avons négligé 1 devant $f \rightarrow \infty$ ainsi que le dernier terme $\ln(\delta E \partial \Phi_1(\epsilon) / \partial \epsilon)$ qui est au pire de l'ordre de $\ln f$. En effet, $\partial \Phi_1(\epsilon) / \partial \epsilon$ est indépendant de f alors que l'incertitude δE ne peut pas être plus grande que E qui est proportionnel à f . Comme ci-haut, avec $f \sim 10^{23}$ on peut bien négliger $\ln f \sim 53$ devant f . L'expression pour $\Phi_1(\epsilon)$ Éq.(2.26), que nous avons substituée dans la dernière ligne, Éq.(2.32), nous donne bien le résultat Éq.(2.12) annoncé en début de section.

Cette dernière dérivation illustre clairement le fait que le résultat fondamental $\ln \Omega(E) \propto f \ln E$ est une conséquence du fait qu'un système macroscopique peut être considéré comme un assemblage de f sous systèmes statistiquement indépendants. Ces sous-systèmes ont généralement une taille caractéristique ξ qui est microscopique, c'est-à-dire beaucoup plus petite que la taille du système.

Remarque 2.10. *Degrés de liberté indépendants et longueur de corrélation : En pratique, pour identifier les degrés de liberté indépendants on peut imaginer qu'on moyenne localement sur des distances de plus en plus grandes jusqu'à ce qu'à une distance ξ l'indépendance statistique (factorisation des fonctions de corrélation) soit vérifiée. La distance ξ s'appelle la longueur de corrélation.*

5. Dans le cas quantique, $\epsilon = \hbar \omega(n + 1/2)$ et le nombre maximum de niveaux d'énergie accessibles n est proportionnel à ϵ . Dans le cas classique, la surface de l'ellipse définie par $\epsilon = p^2/m + K q^2/2$ dans l'espace des phases est aussi proportionnelle à son rayon au carré, c'est-à-dire à ϵ .

2. Description statistique des systèmes physiques

Remarque 2.11. *Le calcul complet pour le gaz parfait procède comme suit :⁶ Il faut tenir compte d'un facteur $N!$ venant du fait que les particules sont indiscernables.

$$\Phi(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 dr_2 \dots dr_N \int \dots \int_{\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 < E} dp_1 dp_2 \dots dp_N. \quad (2.33)$$

Le volume d'une sphère en $3N$ dimensions étant connu, on trouve

$$\Phi(E) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{2\pi m E}{h^2}\right)^{3N/2} \quad (2.34)$$

où $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)$ est la fonction gamma d'Euler. Utilisant la formule de Stirling et calculant $\Omega(E) = \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E$ on trouve la formule de Sackur-Tétrode Eq.(7.51) que nous allons dériver pour l'entropie au chapitre 7 à partir de l'ensemble canonique.

2.1.8 La dépendance en puissance du nombre de degrés de liberté f des quantités physiques est importante et peut être trouvée facilement

En théorie des probabilités, on se sert du fait que le nombre d'essais indépendants N est grand pour prouver les théorème de la limite centrale. Les corrections à la gaussienne sont d'ordre $1/N$ dans l'exposant. Comme le nombre de degrés de liberté f est un nombre grand, on se sert de façon analogue en physique statistique du fait que $1/f$ est petit, ou que $\ln f$ est négligeable devant f . Cela permet de faire plusieurs approximations qui seront très bien justifiées dans la limite $f \rightarrow \infty$. Nous nous servons donc souvent de la dépendance en puissance de f des quantités physiques.

Pour être plus spécifique, le résultat

$$\ln \Omega(E) \propto f \ln E \quad (2.35)$$

nous dit que $\ln \Omega(E)$ est proportionnel à f . On écrit donc

$$\ln \Omega(E) \sim \mathcal{O}(f) \quad (2.36)$$

Le symbole $\sim \mathcal{O}()$ est utilisé ici pour dire «va comme» ou «obéit à la loi d'échelle» (en anglais «scales as») ou bien «est d'ordre» ou «est proportionnel à».

Comme autre exemple rappelons que

$$E \sim \mathcal{O}(f) \quad (2.37)$$

Par contre, les dérivées de $\ln \Omega(E)$ ont la dépendance suivante en puissance de f :

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \propto \frac{f}{E} \sim \mathcal{O}(1) \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} \propto -\frac{f}{E^2} \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{f}\right) \quad (2.39)$$

Nous utiliserons ces résultats sur la dépendance en puissance de f de façon répétée dans les chapitres qui suivent.

6. «Physique statistique, des processus élémentaires aux phénomènes collectifs», Christophe Texier, Guillaume Roux (Dunod, Paris, 2017), p.47

Définition 2.2. En physique statistique, une quantité qui est proportionnelle à f est dite «extensive» et une quantité indépendante de f est dite «intensive». Nous reviendrons de façon plus précise sur ces définitions au chapitre 4.

Remarque 2.12. Les résultats $\ln \Omega(E) \propto f \ln E$ et $E \sim \mathcal{O}(f)$ suggèrent que nous aurions du écrire $\ln \Omega(E) \sim \mathcal{O}(f \ln f)$ à la place de l'Éq. (2.36). Cependant, les arguments présentés à la fin de la section précédente, Éq. (2.32), ainsi que d'autres arguments que nous verrons dans le contexte du paradoxe de Gibbs plus tard, nous montrent qu'un résultat plus exact serait

$$\ln \Omega(E) \propto f \ln \frac{E}{f}. \quad (2.40)$$

Comme E/f est indépendant de f , il est en fait juste d'écrire $\ln \Omega(E) \sim \mathcal{O}(f)$. Nous écrirons quand même souvent $\ln \Omega(E) \propto f \ln E$, surtout dans les contextes où on ne s'intéresse qu'à la dépendance en puissances de f des dérivées de $\ln \Omega$ par rapport à l'énergie. En effet, peu importe que l'on écrive $\ln \Omega(E) \propto f \ln \frac{E}{f}$ ou $\ln \Omega(E) \propto f \ln E$, les dérivées par rapport à l'énergie de ces quantités ont le même comportement en puissance de f que ceux trouvés aux Éqs. (2.38) et (2.39) ci-dessus.

Remarque 2.13. Les résultats précédents sont très importants parce qu'ils sont très généraux, c'est-à-dire valables pour tous les systèmes macroscopiques, quels que soient leurs détails microscopiques. Ces résultats nous permettent de définir des propriétés «émergentes», comme l'entropie, la température, la pression, le potentiel chimique. Ces propriétés sont émergentes parce qu'elles existent indépendamment des détails microscopiques et qu'elles n'existent pas pour une particule seule.

2.2 Un peu d'histoire sur l'irréversibilité et l'ergodicité

C'est en 1876 apparemment que Loschmidt, ami et professeur de Ludwig Boltzmann, lui posa la question de la compatibilité entre la réversibilité des lois mécaniques et l'irréversibilité observée en thermodynamique⁷. C'est une question que les deux écossais, Kelvin en 1870 et Tait un peu plus tard, avaient demandée à un autre écossais, Maxwell. Celui-ci avait réfléchi à la question et inventé, pour une introduction à un livre de thermodynamique de Tait, un petit personnage que Kelvin baptisa plus tard «le démon de Maxwell». Nous ne rencontrerons ce petit personnage que plus tard. Pour le moment, nous ne faisons que l'énoncé suivant : L'irréversibilité n'est en fait valable que de façon statistique, c'est-à-dire pour les valeurs moyennes, et c'est le fait que les démons de Maxwell n'existent pas qui la rendent possible!

Nous reviendrons en fait sur la question d'irréversibilité au prochain chapitre. Pour le moment, ce qui nous intéresse c'est plutôt le fait que pour répondre à cette question, Boltzmann, un grand admirateur de Maxwell, distingua l'état microscopique de l'état macroscopique d'un système. L'état macroscopique est donné en spécifiant par exemple le volume d'un gaz, sa pression etc... Les états microscopiques par contre seraient spécifiés en donnant la vitesse et la position de chacun des atomes du gaz. L'hypothèse suivante de Boltzmann a été de supposer qu'à chaque état macroscopique, correspond un grand nombre d'états microscopiques *équiprobables*. Et voilà, ce qu'il faut pour commencer à faire de la mécanique statistique! Cette idée était difficile à accepter pour un

7. Maury, p.156 à 158.

2. Description statistique des systèmes physiques

physicien «classique» et même Einstein ne l'aimait pas beaucoup. En effet, il trouvait que la notion de compter le nombre d'états microscopiques accessibles n'avait pas tellement de sens.⁸ Plaçons-nous dans la peau d'un physicien d'avant la mécanique quantique. Pour un gaz parfait, on voit bien que la probabilité de retrouver n particules de gaz indépendantes dans un sous-volume v peut être calculée purement à partir d'arguments statistiques si on sait que le gaz contient en tout N particules dans un volume V . Comment généralise-t-on ce résultat au cas des gaz réels qui interagissent? La notion d'ensemble microcanonique n'était pas vraiment bien connue à cette époque. En fait, Einstein n'était pas au courant des travaux de Gibbs. Cela ne l'a pas empêché de faire des contributions majeures à la physique statistique. Il a redécouvert plusieurs des résultats de Gibbs. Si la notion d'ensemble statistique a été introduite par Maxwell et si Boltzmann l'a utilisée pour faire de grands progrès dans ses articles de 1884 et 1887 c'est en fait J.W. Gibbs, que nous avons rencontré plus tôt, qui a donné à la notion d'ensemble statistique ses lettres de noblesse.

Maxwell et Boltzmann ont aussi beaucoup discuté «l'hypothèse ergodique», une hypothèse qu'Einstein semblait aussi préférer, puisqu'elle donne en apparence une base dynamique à la mécanique statistique. Cette hypothèse dit simplement qu'un système macroscopique donné visitera tôt ou tard l'ensemble des états microscopiques qui lui sont accessibles, c'est-à-dire qui satisfont l'ensemble des contraintes extérieures. Cette hypothèse est souvent prise comme base de la notion d'*ensemble statistique* pour les systèmes physiques. Cependant, comme l'a été clairement exprimé par Tolman,⁹ l'hypothèse ergodique de Maxwell et de Boltzmann n'est pas une justification satisfaisante de la notion d'ensemble. En d'autres mots, Maxwell et Boltzmann auraient préféré se passer d'hypothèse statistique sur les probabilités à priori en utilisant l'hypothèse ergodique, mais ce n'est en fait pas possible. Même si théoriquement un système peut parfois passer par tous les états accessibles, lorsque le système est macroscopique, cela prendra plus que l'âge de l'univers pour que cela se produise.

Remarque 2.14. * Voici une autre façon de reformuler ce dernier résultat. En mécanique classique un point de l'espace des phases se déplacera en suivant les équations du mouvement, comme l'oscillateur harmonique qui se promène sur une ellipse. Si on place un ensemble de points dans l'espace des phases, satisfaisant les conditions de l'ensemble microcanonique, cet ensemble de points se déplacera. Le théorème de Liouville nous dit que les équations du mouvement conserveront le volume de cet ensemble de points. Cependant, les équations du mouvement prendront plus que l'âge de l'Univers pour parcourir tout l'espace des phases disponibles.

2.3 Les systèmes macroscopiques peuvent interagir mécaniquement ou thermiquement l'un avec l'autre

Nous clarifierons dans cette section différents types d'interactions entre systèmes macroscopiques. Vous ne serez pas tellement surpris de revoir le travail mécanique, mais la signification des interactions thermiques est moins familière. Nous verrons que lorsqu'il peut y avoir simultanément échange de chaleur et travail mécanique, on peut amener un système d'un état à un autre de plusieurs façons, ce qui nous forcera à apprendre la notion de différentielle exacte et inexacte. Cette section présente plusieurs notions que nous reverrons en beaucoup plus de détails aux chapitres trois et quatre.

8. Pais, p.70

9. R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics* sections 25 et 85.

2.3.1 Les interactions thermiques se font de façon aléatoire et à l'échelle microscopique¹⁰

Considérons deux systèmes isolés soumis à des contraintes extérieures fixes. Ces contraintes extérieures, ou paramètres extérieurs, peuvent être le volume, le champ magnétique etc... L'état macroscopique de chacun de ces systèmes est déterminé par les paramètres extérieurs et les variables mécaniques conservées, comme l'énergie totale. Cependant, l'état microscopique est inconnu. On sait cependant qu'il est statistiquement bien décrit par l'ensemble microcanonique.

On met maintenant ces deux systèmes en contact, mais en gardant les paramètres extérieurs de chacun fixes. Par exemple, on met un contenant froid dans une glacière comme à la Fig.(2.4). L'air de la glacière et le contenant froid sont en contact thermique. Ce contact «thermique» permet par exemple à la radiation électromagnétique ou aux vibrations des parois de transmettre de l'énergie d'un système à l'autre. En d'autres mots, dans une interaction thermique, l'énergie s'échange entre plusieurs degrés de liberté (*de façon désordonnée*). Cependant, les niveaux d'énergie de chacun des systèmes, leurs états microscopiques, ne sont pas modifiés puisque les paramètres extérieurs sont fixes (voir le cours de mécanique quantique). Ce n'est que la probabilité d'occupation de ces états microscopiques qui est modifiée. C'est ce qu'on appelle des interactions thermiques. Comme d'habitude on ne peut prédire précisément ce qui va se passer pour un seul système, mais on peut faire des prédictions statistiques.

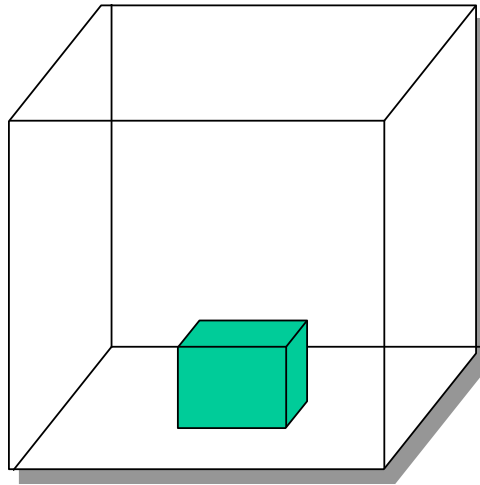


FIGURE 2.4
Contact thermique.

L'énergie moyenne de chacun des systèmes dans l'ensemble microcanonique va être modifiée mais comme on sait que l'énergie est conservée, la relation suivante est satisfaite

$$\overline{\Delta E} + \overline{\Delta E'} = 0 \quad (2.41)$$

On définit

$$Q = \overline{\Delta E}$$

10. Reif, Sec. 2.6

2. Description statistique des systèmes physiques

et on écrit la loi de conservation de l'énergie sous la forme

$$Q + Q' = 0 \quad (2.42)$$

où par définition

Définition 2.3. La «chaleur» Q est l'énergie moyenne ABSORBÉE par un système lors d'interactions thermiques.

Remarque 2.15. *Lorsqu'on parle de chaleur, on parle donc aussi automatiquement et simultanément de la façon dont les systèmes macroscopiques se sont échangé de l'énergie. «La chaleur d'un système physique isolé» est un concept qui n'a pas de sens en thermodynamique.*

Remarque 2.16. *On se concentre sur les valeurs moyennes de quantités macroscopiques en ayant en tête le théorème de la limite centrale. Comme l'énergie totale vient d'une somme d'énergies individuelles, il y a fort à parier que l'énergie totale obéira au théorème de la limite centrale. Sa valeur moyenne sera la même que la valeur la plus probable et l'écart-type de la distribution sera très petit en valeur relative par rapport à la moyenne. Nous reviendrons là-dessus.*

2.3.2 Les interactions mécaniques impliquent le changement d'une coordonnée macroscopique¹¹

On peut minimiser les interactions thermiques entre les systèmes au point qu'elles soient négligeables sur les échelles de temps qui nous intéressent. Pour ce faire, on peut par exemple envelopper le système dans de l'amiante ou de la fibre de verre. Un thermos est formé de deux enveloppes avec le vide entre les deux. Ce vide minimise les échanges de chaleur par conduction dans l'air. Un revêtement d'aluminium minimise les échanges thermiques par radiation électromagnétique. De telles enveloppes sont dites adiabatiques.

Définition 2.4. On qualifiera d'*adiabatique* tout ce qui correspond à un processus, un changement où il n'y a pas d'échange thermique possible.

Remarque 2.17. *Le mot adiabatique a des significations différentes dans d'autres domaines comme la mécanique quantique.*

Dans une telle situation, il est possible quand même de changer l'énergie du système en faisant du travail.

Exemple 2.13

Un gaz à haute pression est dans un contenant adiabatique surmonté d'un piston fixé en place. Le gaz n'a pas d'échanges thermiques avec l'extérieur. Ceci est illustré à la Fig.(2.5).

Si on relâche le piston, celui-ci remonte, oscille et atteint finalement une position d'équilibre. L'énergie moyenne du gaz a été modifiée puisqu'il a fait du travail contre la gravité pour faire monter le piston. L'interaction entre les deux systèmes, piston et gaz, a été purement mécanique puisqu'il n'y a pas eu de chaleur échangée.

11. Reif, Sec. 2.7

2.3. Les systèmes macroscopiques peuvent interagir l'un avec l'autre

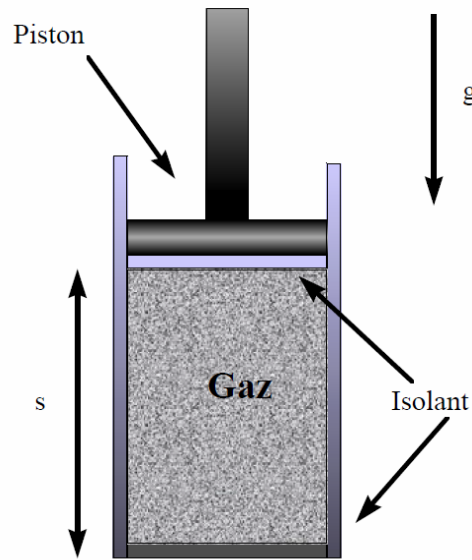


FIGURE 2.5

Interaction mécanique : Coupe d'un piston agissant sur un gaz.

Exemple 2.14

On peut penser à deux gaz initialement à des pressions différentes mais où on permet subitement à une paroi isolante située entre les deux gaz de se déplacer.

Dans le dernier exemple, l'énergie est encore conservée. Bien qu'il n'y ait pas d'énergie potentielle acquise, comme dans le premier exemple, un des gaz a fait du travail et l'autre a absorbé l'énergie mécanique correspondante. On a donc encore dans ce cas,

$$\overline{\Delta E} + \overline{\Delta E'} = 0 \quad (2.43)$$

Définition 2.5. Cette-fois ci, on définit W comme le travail moyen FAIT par le système. Il faut bien remarquer le signe négatif que ceci donne dans la relation entre W et le changement d'énergie

$$W = -\overline{\Delta E} \quad (2.44)$$

Avec cette définition, la loi de conservation de l'énergie s'écrit sous la forme

$$W + W' = 0 \quad (2.45)$$

Le travail mécanique est facile à mesurer.

2. Description statistique des systèmes physiques

Exemple 2.15

Un poids qui chute peut faire tourner une roue dans un liquide ou un gaz et augmenter l'énergie interne de ce système, comme à la figure (2.6).

On remarque que le travail fait par le poids qui tombe va en énergie interne du gaz. Cette énergie interne additionnelle peut être utilisée pour faire du travail sur l'environnement ou pour le réchauffer, dépendant de ce qu'on fait avec le système par la suite. Remarquez qu'on a pas dit que l'énergie potentielle était directement transformée en chaleur. Le processus ci-dessus cependant est irréversible. Nous discuterons ce point plus en détail plus loin.

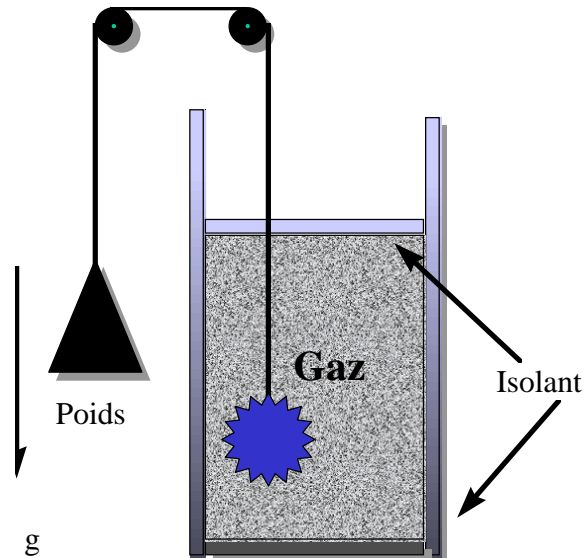


FIGURE 2.6

Augmentation de l'énergie interne par un travail mécanique.

Exemple 2.16

De même, on peut faire circuler un courant dans une résistance placée dans un liquide ou un gaz. La puissance dissipée, VI , se retrouvera en énergie interne du système. Dans cet exemple, il est important de considérer la pile comme un système et l'ensemble résistance et gaz comme l'autre système sur lequel le travail est fait par la pile. L'échange d'énergie interne entre la résistance et le gaz est un échange thermique.

Remarque 2.18. *Du point de vue des ensembles statistiques, dans des échanges thermiques quasi-statiques les niveaux d'énergie des systèmes de l'ensemble sont inchangés. Ils sont peuplés différemment suite à une interaction thermique. Lors d'une interaction mécanique entre deux systèmes isolés thermiquement, il est possible de modifier les niveaux d'énergie sans changer leur probabilité d'occupation si l'interaction ne se produit pas trop rapidement (voir les processus quasi-statiques ci-dessous). Dans le cas général où on permet les échanges thermiques dans une interaction mécanique, ou des interactions mécaniques brutales, les niveaux d'énergie sont à la fois modifiés et peuplés différemment.*

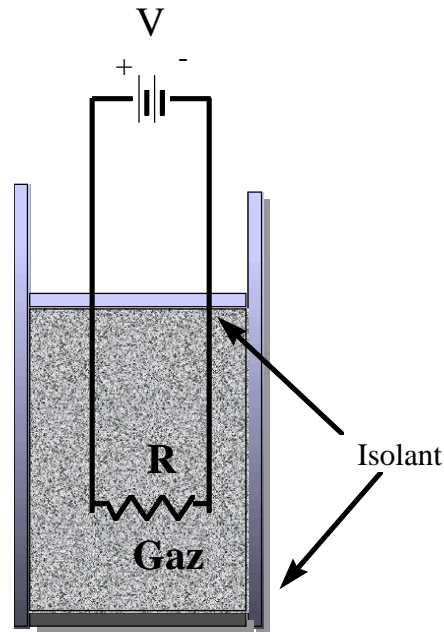


FIGURE 2.7
Conversion d'énergie électrique en énergie interne.

2.3.3 On peut passer d'un état macroscopique à l'autre de plusieurs façons par des interactions mécaniques et thermiques combinées¹²

Dans le cas général, on peut évidemment échanger à la fois de la chaleur et faire du travail. Donc, le changement d'énergie dans un système soumis à des influences extérieures sera donné par

$$\overline{\Delta E} = Q - W \quad (2.46)$$

puisque Q est la chaleur absorbée par le système et W le travail fait par lui.

- Un des buts principaux de notre étude est de comprendre les *changements* produits par des interactions thermiques ou mécaniques. C'est pourquoi on appelle *thermodynamique* la discipline classique qui traite de ce sujet.

Exemple 2.17

Retournons à notre exemple de deux gaz séparés par une paroi et un piston qui peut être isolé ou non et qui peut bouger ou non. Le système est à la figure (2.8).

Pour illustrer les différents types d'interactions, considérons la Fig.(2.9) a) La paroi est fixe et isolée thermiquement, alors les deux systèmes n'interagissent pas. b) La paroi n'est pas isolante, mais elle ne peut pas se déplacer, alors les systèmes interagissent thermiquement. c) La paroi est isolante mais peut se déplacer, alors les systèmes interagissent mécaniquement d) La paroi n'est pas isolante et peut se déplacer, alors les systèmes interagissent à la fois thermiquement et mécaniquement.

12. Reif, Sec. 2.8

2. Description statistique des systèmes physiques

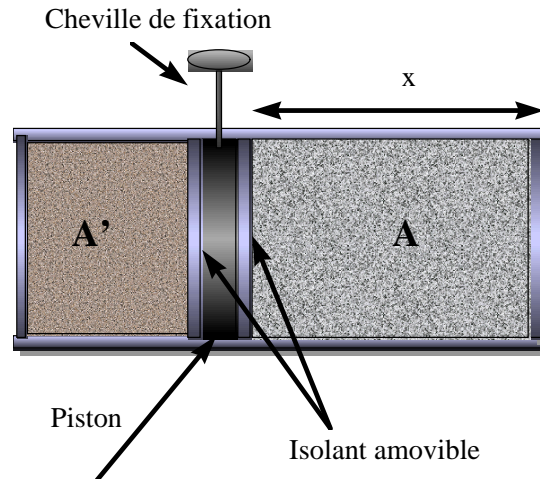


FIGURE 2.8

Piston séparant deux gaz pour illustrer différents types possibles d'interactions.

Pour un changement infinitésimal d'énergie, on peut écrire

$$d\bar{E} = dQ - dW \quad (2.47)$$

Les barres sur dQ et dW sont là pour indiquer que ces quantités réfèrent à la façon dont nous sommes passés d'un état à l'autre et ne caractérisent pas l'état macroscopique lui-même. En effet, on peut arriver à la même situation finale de plusieurs façons. La différence d'énergie entre les deux états est bien définie, mais cela n'a pas de sens de parler de la différence de chaleur ou de la différence de travail entre deux états à l'équilibre thermodynamique. En effet, nous avons vu que cela n'a pas de sens de parler de la chaleur ou de travail contenu dans un état, encore moins de la différence de chaleur ou de travail entre deux états.

Mathématiquement, on dit que $d\bar{E}$ est une différentielle exacte, mais que dQ et dW ne le sont pas. Nous y reviendrons.

Exemple 2.18

Dans notre exemple favori des deux gaz séparés par une paroi, si je rends la paroi thermiquement conductrice avant ou après l'avoir laissée libre de se déplacer, j'arriverai au même état macroscopique final (celui correspondant à l'équilibre thermodynamique), mais le travail et la chaleur échangés dans ces deux processus auront été différents. Une autre façon de le dire est qu'on peut passer de a) à d) soit en passant d'abord par b) ou en passant par c). Pour deux gaz classiques en contact thermique, l'énergie moyenne par particule s'égalise, alors qu'en contact mécanique, la pression s'égalise.

2.3.4 Dans un processus quasi-statique on peut supposer l'équilibre thermodynamique à chaque étape¹³

Dans les sections qui précèdent, nous avons considéré des processus d'interactions thermiques et mécaniques quelconques. Nous nous restreignons ici à une sous-classe de processus qui jouera le

13. Reif, Sec. 2.9, 2.10

2.3. Les systèmes macroscopiques peuvent interagir l'un avec l'autre

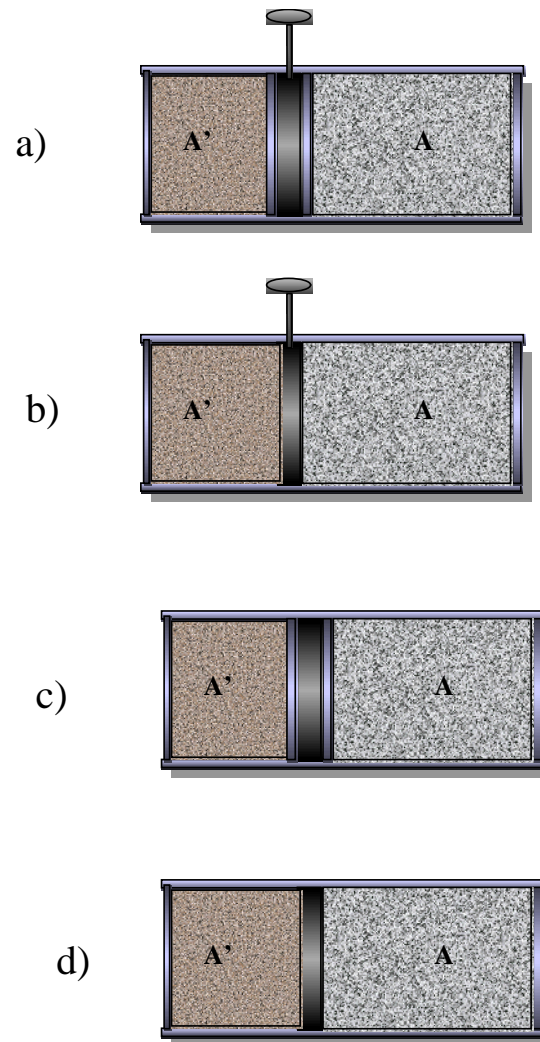


FIGURE 2.9
Quatre configurations pour deux gaz en contact.

2. Description statistique des systèmes physiques

rôle principal dans presque tout le reste de ce cours, soit les processus quasi-statiques. Pour ces processus, il est possible de calculer explicitement le travail fait par le système. C'est ce qui les rend intéressants. De plus, en pratique c'est une situation qui est réalisable.

Définition 2.6. Dans un processus quasi-statique, les changements sont faits sur des échelles de temps plus longues que le temps de relaxation, de telle sorte qu'on peut considérer qu'à tout moment le système est à l'équilibre thermodynamique.

Soit un état microscopique r de l'ensemble microcanonique. Son énergie est donnée par

$$E_r = E_r(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.48)$$

où x_1, x_2, \dots, x_n sont des paramètres extérieurs comme le volume, le champ magnétique, le champ gravitationnel etc... Lorsque ces paramètres changent infinitésimalement, on a

$$dE_r = \sum_{a=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_a} dx_a \quad (2.49)$$

de telle sorte que le travail correspondant fait par le système est

$$dW_r = -dE_r \quad (2.50)$$

Comme par hypothèse le système est près de l'équilibre thermodynamique à tout moment, nous moyennons sur un ensemble qui satisfait les contraintes externes instantanées. En d'autres mots, dénotant la moyenne sur les états microscopiques r par une barre au-dessus du symbole, on a pour le travail macroscopique

$$dW = d\overline{W_r} = \sum_{a=1}^n \left[-\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_a}} \right] dx_a. \quad (2.51)$$

Remarque 2.19. * Remarquez que c'est la valeur moyenne de la dérivée que nous considérons ici et non la dérivée de la valeur moyenne. Ces deux quantités ne sont pas identiques en général puisque la distribution de probabilité elle-même peut dépendre de x_a . Dans l'ensemble microcanonique, si la dérivée est prise à $\ln \Omega$ constant alors la dérivée de la valeur moyenne et la valeur moyenne de la dérivée sont identiques.

Définition 2.7. La quantité

$$\overline{X}_a \equiv -\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_a}} \quad (2.52)$$

est la *force moyenne généralisée conjuguée* à x_a .

Cette définition correspond bien à la définition mécanique de force. On n'a fait qu'y rajouter la moyenne d'ensemble. Sachant dW , le travail fait dans un déplacement fini est obtenu par intégration.

Exemple 2.19

L'exemple le plus clair est probablement celui du calcul du travail fait par la pression lorsque le volume d'un système change. Si on prend le cas du piston dans un cylindre et que la surface du piston est A et que le piston se déplace de ds , alors le travail sera égal à la force (pression fois surface) fois le déplacement, soit

$$dW_r = (p_r A) ds = p_r (A ds) = p_r dV \quad (2.53)$$

et comme $dW_r = -dE_r$, la force généralisée est donnée par

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (2.54)$$

alors que la force généralisée moyenne est simplement la moyenne d'ensemble de ce résultat.

$$\bar{p} = -\frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (2.55)$$

de telle sorte que le travail infinitésimal est donné par

$$dW = d\bar{W}_r = \bar{p} dV$$

Il est permis de prendre cette moyenne d'ensemble lorsque le travail est fait de façon quasi-statique. Pour apprécier la généralité de ce résultat pour la pression, il suffit de considérer une déformation quelconque du volume. Il faut se souvenir que la force exercée par un gaz sur une paroi est toujours normale à celle-ci. On voit sur cette figure (2.10) que le travail fait si la paroi se déplace d'une distance ds à un angle θ de la normale, est $F \cdot dr = (\bar{p} dA) ds \cos \theta = \bar{p} dV$, où dV est le volume du parallélépipède balayé par l'élément de surface dA dans son déplacement. Sommant sur tous les éléments microscopiques, on obtient le résultat attendu.

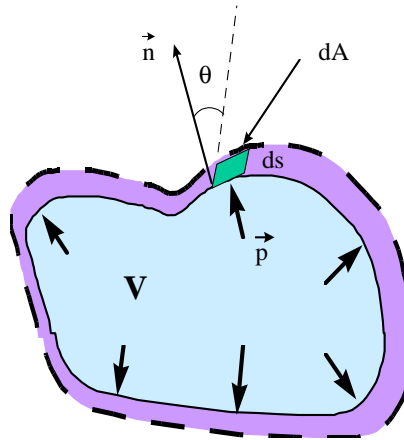


FIGURE 2.10

Travail fait par la pression lors de l'expansion d'un volume.

Remarque 2.20. Pour calculer le travail fait dans un processus quasi-statique lorsqu'on connaît la relation entre pression et volume du gaz, il suffit de procéder par intégration

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} dW_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p}(V) dV \quad (2.56)$$

2. Description statistique des systèmes physiques

Cette intégrale en général dépend du chemin pris dans le plan $P - V$. Nous reverrons cela en plus de détails plus loin. En attendant on peut quand même se rappeler de vieux souvenirs : on sait qu'à température constante pour un gaz parfait $p \propto 1/V$ ce qui donnerait dans ce cas $W_{if} \propto \ln(V_f/V_i)$.

2.3.5 Différentielles exactes et inexactes* ¹⁴

Les exemples que nous avons considérés plus haut, par exemple à la figure (2.9) montrent que le travail peut dépendre de la façon dont on passe d'un état à l'autre. Considérons un travail infinitésimal fait par le système et une chaleur infinitésimale absorbée. Si chaleur et travail étaient, respectivement, comme x et y dans l'expression suivante,

$$dF = F(x + dx, y + dy) - F(x, y) \quad (2.57)$$

alors, nous aurions

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy \quad (2.58)$$

Dans ce cas, chaque état du système serait caractérisé par x, y (travail et chaleur dans cet exemple hypothétique) et par la valeur correspondante de F (analogue de l'énergie interne disons). Donc, la différence de travail entre un état final et un état initial serait donnée par $x_f - x_i$ et la différence de chaleur entre l'état final et l'état initial par $y_f - y_i$, sans dépendre du chemin pris pour aller de l'état initial à l'état final. Ce n'est cependant pas le cas. L'énergie interne peut se modifier soit par échange de chaleur, soit par travail. Pour un état initial et un état final donné, le travail fait par le système et la chaleur absorbée dépendent du trajet pris (c'est-à-dire des détails des processus impliqués dans le passage de l'état initial à l'état final).

Travail et chaleur infinitésimal sont en fait des différentielles inexactes. Les différentielles inexactes ont des intégrales de ligne qui dépendent du trajet. Pour comprendre ce concept de différentielle inexacte, commençons par considérer le problème de façon purement mathématique en prenant l'exemple de Reif.

Exemple 2.20

Soit

$$dG = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy \quad (2.59)$$

On veut calculer l'intégrale de ligne pour obtenir G le long de deux parcours différents. Dans les deux cas, nous voulons aller de $(1, 1)$ à $(2, 2)$. Ceci est illustré à la figure (2.11).

Dans le premier cas, nous changeons x puis y , donc

$$\int_{(1,1)}^{(2,1)} \alpha dx + \int_{(2,1)}^{(2,2)} \beta \frac{x}{y} dy = \alpha + 2\beta \ln y \Big|_1^2 = \alpha + 2\beta \ln 2 \quad (2.60)$$

et dans le deuxième cas, nous changeons y puis x soit

$$\int_{(1,1)}^{(1,2)} \beta \frac{x}{y} dy + \int_{(1,2)}^{(2,2)} \alpha dx = \beta \ln y \Big|_1^2 + \alpha = \beta \ln 2 + \alpha \quad (2.61)$$

14. Reif, Sec. 2.11

2.3. Les systèmes macroscopiques peuvent interagir l'un avec l'autre

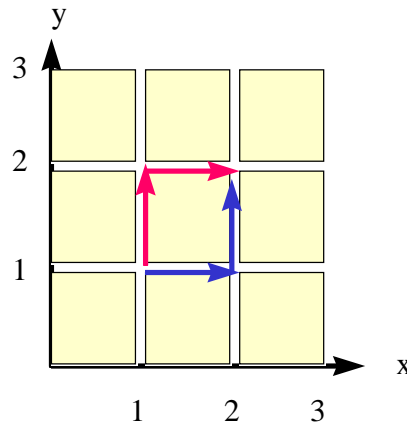


FIGURE 2.11

Illustration de l'intégrale d'une différentielle inexacte le long de deux chemins différents.

Les deux résultats sont différents! C'est parce que nous n'avons pas affaire à une différentielle exacte. En effet, si la différentielle était exacte, nous aurions

$$dG = A dx + B dy = \frac{\partial G}{\partial x} dx + \frac{\partial G}{\partial y} dy \quad (2.62)$$

et donc les coefficients A et B de dx et de dy respectivement obéiraient à l'équation suivante

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad (2.63)$$

puisque

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial x} = \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \quad (2.64)$$

Or dans l'exemple qui nous préoccupe

$$\frac{\partial A}{\partial y} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\beta}{y} \quad (2.65)$$

Donc, dG n'est pas une différentielle exacte.

2.3.6 Une fonction d'état caractérise l'équilibre thermodynamique indépendamment de la façon d'y arriver. L'entropie est une fonction d'état.

Lorsque nous calculons le changement d'énergie lors d'interactions mécaniques et thermiques simultanément, la quantité de chaleur absorbée et le travail faits par le système se répartiront de façon différente selon la façon dont le changement est fait. Ceci devrait être clair à partir des exemples que nous avons considérés plus haut, par exemple à la figure (2.9) Nous donnons ici un aperçu de ce qui s'en vient aux prochains chapitres.

L'énergie est une fonction d'état.

Définition 2.8. Une fonction d'état est une quantité physique qui ne dépend que de l'état macro-

2. Description statistique des systèmes physiques

scopique du système. Par exemple, la pression, le volume, le nombre de particules sont des fonctions d'état. Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état puisqu'elles se rapportent à la façon dont des systèmes physiques échangent de l'énergie.

Si je passe d'un état à l'autre, à la fois en faisant du travail et en absorbant de la chaleur, j'aurai

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (2.66)$$

Nous venons de voir que *pour un processus quasistatique dans un gaz*,

$$dE = \delta Q - p dV \quad (2.67)$$

En supposant que le volume ne change pas, on a alors

$$dE = \delta Q \quad (2.68)$$

De la même façon que V est une fonction d'état associée au travail, la dernière équation suggère qu'il doit bien y avoir une fonction d'état associée à la chaleur. Nous verrons au prochain chapitre que cette fonction d'état est l'entropie S . En d'autres mots, dans un processus quasi-statique, $\delta Q = T dS$ où dS est une différentielle exacte. Dans ce cas nous pouvons donc écrire,

$$dE(S, V) = T(S, V) dS - p(S, V) dV \quad (2.69)$$

ce qui veut dire que l'énergie, une fonction d'état, peut s'écrire comme une fonction de l'entropie et du volume qui sont elles-mêmes des fonctions d'état.

Remarque 2.21. La fonction d'état entropie sera $k_B \ln \Omega(E)$. Retournons à l'équation pour dE ci-dessus Éq.(2.69). Le nombre d'états microscopiques accessibles dépend de l'énergie et vice-versa. Donc, on peut écrire $dE = (\partial E / \partial \Omega)_V d\Omega - p dV$. Comme E et V sont proportionnels au nombre de degrés de liberté f , il serait préférable de travailler avec $\ln \Omega$ qui est la quantité proportionnelle à f . Dans ce cas, on peut écrire, $dE = (\partial E / \partial (\ln \Omega))_V d(\ln \Omega) - p dV$. Nous verrons que $k_B \ln \Omega$ est l'entropie et $(\partial E / \partial (\ln \Omega))$ est $k_B T$.

Lorsqu'on intègre δQ , en général on obtient un résultat qui dépend du parcours pris, en d'autres mots, ce n'est pas une «différentielle exacte». Il en est de même pour le travail. Considérons $\delta W = -p dV$. Dans le cas du gaz parfait, $pV = N k_B T$. Évidemment,

$$W = - \int p dV = - \int \frac{N k_B T}{V} dV \quad (2.70)$$

dépendra de la façon dont la température change à mesure que le volume se modifie. Autrement dit, la température $T(V)$ en fonction de V sera différente selon que, par exemple, le système est isolé ou en contact thermique avec un autre. En effet, pour un système isolé thermiquement, la température augmente si on le comprime. S'il est en contact thermique avec un autre système sa température pourrait ne pas augmenter. Donc W dépendra aussi de ces circonstances. C'est une autre façon de dire que δW n'est pas une différentielle exacte.

Remarque 2.22. Retournons à un exemple mathématique aidant à comprendre, par analogie, pourquoi ni δQ ni δW ne sont une différentielle exacte. Pour une différentielle exacte, le résultat d'une intégration ne dépend que des points initiaux et finaux d'intégration, pas du chemin pris. Soit

$$F(x, y) = x^2 y^2 \quad (2.71)$$

2.3. Les systèmes macroscopiques peuvent interagir l'un avec l'autre

$$dF = 2xy^2 dx + 2x^2 y dy \quad (2.72)$$

Même si on définit $dQ = 2xy^2 dx$, et $dW = -2x^2 y dy$ cela ne fait pas de ces quantités des différentielles exactes, bien qu'elles soient des quantités infinitésimales et bien que dF , dx , et dy soient des différentielles exactes (et des quantités infinitésimales). En effet, $\int dQ = \int 2xy^2 dx$, par exemple, dépend de la valeur de y le long du parcours même si les points initiaux et finaux des intégrales sont identiques. Par contre, la valeur de $\int dx$ est indépendante du parcours si les points finaux et initiaux du parcours sont identiques. Donc dans cet exemple dx est une différentielle exacte, mais pas dQ . Notez que dans cet exemple, F , x et y sont analogues aux fonctions d'état.

Revenons à la physique et répétons nos constatations. Dans une interaction générale entre systèmes, un système peut changer d'énergie. Ce changement d'énergie infinitésimal est une différentielle exacte. On dit que l'énergie est une *fonction d'état*. En d'autres mots, si je connais les paramètres externes et l'énergie de départ, la conservation de l'énergie lors de l'interaction me donne l'énergie finale.

Le travail par contre dépendra de l'énergie absorbée sous forme thermique dans le processus. Pour prendre un cas concret, $\int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV$ pourra donner un résultat différent dans deux processus quasi-statiques différents même si le volume initial V_i et le volume final V_f sont les mêmes. Il est clair cependant que dV est une différentielle exacte, c'est-à-dire que le volume d'un état initial et celui d'un état final sont bien définis. Par contre, le travail dépend du chemin pour aller d'un point à l'autre puisque les aires sous la courbe pointillée et sous la courbe pleine à la figure (2.12) sont différentes.

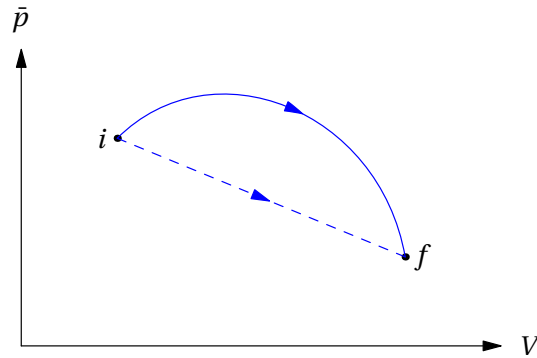


FIGURE 2.12

Deux chemins différents correspondant à des travaux différents mais aux mêmes états initiaux et finaux.

Remarque 2.23. Notez cependant que si le système est isolé thermiquement, le travail fait pour aller d'un état initial donné à un état final donné est indépendant de la façon dont on fait le travail. Par exemple, on peut comprimer et faire tourner une roue tour à tour pour chauffer un gaz. La conservation de l'énergie nous dit que peu importe comment on procède, le travail total doit être, dans tous les cas, égal à la différence d'énergie interne entre l'état initial et l'état final puisque le système est isolé.

2.4 Un peu d'histoire. Conversion de l'énergie interne en travail ou en chaleur. «Équivalence» entre travail et chaleur.

Il est assez paradoxal de constater que Carnot a découvert les principes fondamentaux de la deuxième loi et de l'entropie bien avant que la relation entre chaleur, travail et énergie soit découverte. Les pages de Maury sur ce sujet¹⁵ sont fascinantes. C'est l'autorité de Lavoisier qui avait fait triompher l'interprétation matérielle de la chaleur. À partir des années 1780 la chaleur est considérée comme un gaz, ou disons un fluide, le calorique. Cette interprétation n'est cependant pas acceptée par tout le monde! Rumford, fuyant la révolution américaine (où il avait été espion pour l'Angleterre) est accueilli en Angleterre où il fonde la Royal Institution. En France, il marie la veuve de Lavoisier (le mariage ne dura qu'un an) et s'engage dans des controverses scientifiques avec Lagrange et Laplace. En perçant des canons en 1798 il se rend compte que le frottement peut chauffer le canon indéfiniment, tant qu'il est actionné. Ceci lui donne l'idée que la chaleur est du mouvement et pas un gaz. La découverte par ailleurs du rayonnement infrarouge et de la transmission de chaleur par ce véhicule lui donnent des munitions! Par contre le «Traité analytique de la chaleur» de Fourier paraît en 1822. Basé sur l'idée de calorique, cet ouvrage est un monument de la physique théorique. Les méthodes qui y sont développées sont encore utilisées de nos jours. Beaucoup y voient la confirmation de l'existence du calorique.

C'est dans ce contexte qu'on retrouve Joule à vingt-trois ans en 1841. C'est à cette date qu'il établit l'effet calorifique du courant électrique, «l'effet Joule». Il est donc amené à s'interroger sur ces questions. En 1843, il établit que la chaleur dégagée par le courant électrique vient de la transformation du travail fait par le poids qui, en tombant, actionne son dynamo. Mesurant le travail fait sur un système et, dans un autre processus l'échange de chaleur nécessaire pour remettre le système dans ses conditions initiales, il établit l'équivalent mécanique de la calorie. Ses résultats sont reçus froidement par la «British Association» à Cork en 1843. On lui demande d'autres confirmations expérimentales. C'est là qu'il réalise plusieurs des expériences que nous avons décrites dans ce chapitre. La Royal Society refuse de publier son article sur le sujet. Ce travail, un des plus importants de la physique, paraît finalement dans «Philosophical magazine». Du côté allemand, le jeune Helmholtz vit les mêmes problèmes. Ce n'est qu'en 1847 qu'il publie son article «Sur la conservation de l'énergie». Il avait été refusé par «Annalen der Physik» et ce n'est donc que sous forme de brochure qu'il est paru. Un médecin de marine allemand, Mayer, avait déjà calculé l'équivalent mécanique de la calorie bien avant, vers 1840. Comme Carnot une quinzaine d'années plus tôt, il avait trouvé $3.7 J/cal$. Ses résultats n'étaient cependant pas appuyés d'expériences comme ceux de Joule et, conséquemment pourrait-on dire, l'unité moderne d'énergie n'est par le Mayer.

Il est intéressant de remarquer que comme Newton, Leibniz, Hamilton et Lagrange ignoraient ce qu'était la chaleur, la loi de conservation de l'énergie sous sa forme la plus générale leur était donc inconnue. On peut dire que la loi de la conservation de l'énergie sous la forme que nous connaissons aujourd'hui date du milieu du $XIX^{ième}$ siècle, lorsqu'on a compris ce qu'était la chaleur.

Entropie, énergie, c'est Clausius en 1850 qui va finalement y voir clair. Son article "De la force motrice de la chaleur, et des lois sur la chaleur qui peuvent s'en déduire" paraît dans Annalen der Physik. Mais c'est le début de la thermodynamique tel que nous la connaissons, le sujet du prochain chapitre.

15. Maury, p.82 à 85, 64 à 65

2.5 Résultats importants du chapitre

- En mécanique quantique, un état *microscopique stationnaire*, c'est-à-dire indépendant du temps, est décrit par ses "nombres quantiques".
- On spécifie l'état *microscopique* d'un système en mécanique classique en spécifiant la position et la vitesse initiale de toutes ses particules, c'est-à-dire en spécifiant un point dans l'espace des phases. Pour faire le lien avec la mécanique quantique il faut noter qu'une cellule de dimension h^{3N} pour un système de N particules compte comme un état quantique.
- L'état *macroscopique* est spécifié par quelques variables macroscopiques externes comme le champ magnétique, la pression, etc... et plusieurs états microscopiques peuvent correspondre au même état macroscopique.
- L'ensemble formé de tous les états microscopiques possibles correspondant à des contraintes macroscopiques données forment l'ensemble dit microcanonique. Les contraintes macroscopiques peuvent être les champs (électrique, magnétique...), le volume, et des quantités conservées comme l'énergie, le nombre etc...
- *Postulat de base* : Dans l'ensemble microcanonique, tous les états microscopiques qui satisfont les contraintes macroscopique d'origine mécanique ou autre sont équiprobables.
- Dans un système en équilibre thermodynamique, toutes les observations de variables macroscopiques (densité, pression, etc...) faites pendant un temps plus long que le temps de relaxation du système ne dépendent pas du temps.
- Une quantité qui est proportionnelle au nombre de degrés de liberté du système est une quantité dite «extensive». La quantité $\ln \Omega(E)$ est une autre quantité extensive. Les quantités extensives jouent un rôle fondamental en thermodynamique. Nous en reparlerons plusieurs fois. $\ln \Omega(E) \propto f \ln E$
- La «chaleur» Q est l'énergie moyenne ABSORBÉE par un système lors d'interactions thermiques.
- On qualifiera d'"adiabatique" tout ce qui correspond à un processus, un changement où il n'y a pas d'échange thermique possible.
- On définit W comme le travail moyen FAIT par le système. Il faut bien remarquer le signe négatif que ceci donne dans la relation entre W et le changement d'énergie.
- Dans le cas général, on peut évidemment échanger à la fois de la chaleur et faire du travail. Donc, le changement d'énergie dans un système soumis à des influences extérieures sera donné par

$$\overline{\Delta E} = Q - W \quad (2.73)$$

puisque Q est la chaleur absorbée par le système et W le travail fait par lui.

- Pour un changement infinitésimal d'énergie, on peut écrire

$$d\overline{E} = dQ - dW \quad (2.74)$$

Les barres sur dQ et dW sont là pour indiquer que ces quantités réfèrent à la façon dont nous sommes passés d'un état à l'autre et ne caractérisent pas l'état macroscopique lui même.

- Dans un processus quasi-statique, les changements sont faits sur des échelles de temps plus longues que le temps de relaxation, de telle sorte qu'on peut considérer qu'à tout moment le système est à l'équilibre thermodynamique.

2. Description statistique des systèmes physiques

—

$$\delta W = d\overline{W_r} = \sum_{\alpha=1}^n \left[-\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial x_\alpha} \right] dx_\alpha \quad (2.75)$$

La quantité

$$\overline{X}_\alpha \equiv -\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial x_\alpha} \quad (2.76)$$

est la *force moyenne généralisée conjuguée à x_α* . Cette définition correspond bien à la définition mécanique de force. On n'a fait qu'y rajouter la moyenne d'ensemble. Sachant δW le travail fait dans un déplacement fini est obtenu par intégration.

- En particulier, pour calculer le travail fait dans un processus quasi-statique lorsqu'on connaît la relation entre pression et volume du gaz, il suffit de procéder par intégration

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} dW_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \overline{p} dV \quad (2.77)$$

- Une fonction d'état est une quantité physique qui ne dépend que de l'état macroscopique du système. Par exemple, la pression, le volume, le nombre de particules sont des fonctions d'état. Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état. » La chaleur d'un corps ne veut rien dire du point de vue thermodynamique ! La chaleur n'est définie que comme la quantité d'énergie échangée lors d'interactions thermiques. Des remarques analogues s'appliquent au travail.

2.6 Problèmes

Problème 2.1 : Espace des phases ^a

Soit un système formé de deux particules de masse m qui peuvent se déplacer en une dimension entre les positions $-L$ et $+L$. On peut négliger l'interaction entre les deux particules, qui est très faible. Soit les deux coordonnées des particules, x_1 et x_2 et les quantités de mouvement correspondantes p_1 et p_2 . On sait que l'énergie totale du système se situe entre E et $E + \delta E$. Comme il est difficile de tracer un espace de phase quadri-dimensionnel, dessinez séparément une coupe de l'espace des phases impliquant seulement x_1 et x_2 et une coupe impliquant seulement p_1 et p_2 . Indiquez sur ces diagrammes les régions de l'espace des phases qui sont accessibles au système.

^a. Reif, Prob. 2.2

Problème 2.2 : Interactions thermiques et mécaniques

- A** Décrivez trois situations différentes illustrant deux systèmes macroscopiques en interaction mécanique l'un avec l'autre.
- B** Décrivez deux types de processus microscopiques qui peuvent permettre à des systèmes en contact thermique d'échanger de l'énergie.
- C** Considérons un système de spins en équilibre thermique. Peut-on dire combien de chaleur et combien de travail contient ce système? Expliquez votre réponse.

Problème 2.3 : Différentielles exactes et inexactes ^a

Soit la quantité infinitésimale

$$dF = (x^2 - y) dx + x dy \quad (2.78)$$

- A** Calculez les dérivées croisées pour vérifier si c'est une différentielle exacte?
- B** Évaluez l'intégrale $\int dF$ entre les points (1, 1) et (2, 2) (Fig. 2.11.1 de Reif) en suivant les lignes droites connectant les points suivants

$$(1, 1) \rightarrow (1, 2) \rightarrow (2, 2)$$

$$(1, 1) \rightarrow (2, 1) \rightarrow (2, 2)$$

$$(1, 1) \rightarrow (2, 2)$$

- C** Supposons que les deux côtés de l'équation (2.78) sont divisés par x^2 . Ceci donne la quantité

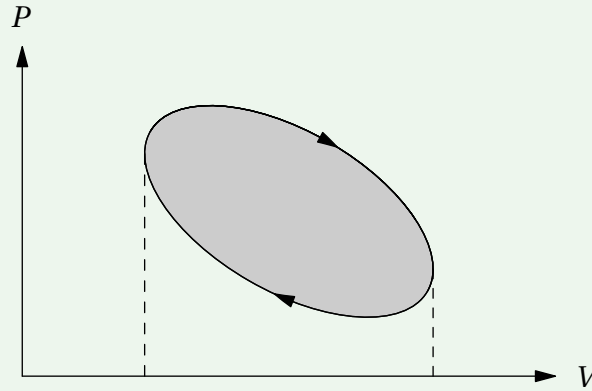
2. Description statistique des systèmes physiques

infinitésimale $dG = dF/x^2$. En utilisant les dérivées croisées, montrez que dG est maintenant une différentielle exacte. Le facteur $1/x^2$ s'appelle un facteur intégrant.

a. Reif, Prob. 2.6

Problème 2.4 : Travail dans un processus quasi-statique^a

Un système est soumis à un processus quasi-statique *cyclique* qui apparaît comme une courbe fermée dans un diagramme pression-volume. Montrez que le travail fait par le système est donné par la surface délimitée par la courbe.



Le travail peut se calculer à partir de la surface dans le plan $P - V$

a. Reif, Prob. 2.8

Problème 2.5 : Chaleur et travail dans un processus quasi-statique^a

Dans un processus quasi-statique où il n'y a pas de chaleur échangée avec l'environnement, la pression moyenne d'une certaine quantité de gaz dépend du volume de la façon suivante

$$P = \alpha V^{-5/3} \quad (2.79)$$

où α est une constante. Trouvez d'abord en joules le travail fait par le système lorsque la pression change de $P_i = 32 \times 10^5 \text{ Pa}$ à $P_f = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ sans échanger de chaleur avec l'extérieur. On note qu'à ces pressions les volumes respectifs sont $V_i = 1 \times 10^3 \text{ cm}^3$ et $V_f = 8 \times 10^3 \text{ cm}^3$.

Passons maintenant du même état initial au même état final, mais en laissant le système échanger de la chaleur avec l'environnement. Quelle est la chaleur absorbée par le système si on va de i à f mais des trois façons différentes suivantes

A en laissant le système se détendre du volume initial au volume final en ajoutant de la chaleur au système pour garder sa pression constante, pour ensuite garder le volume constant en extrayant de la chaleur pour réduire la pression à sa valeur finale.

B en augmentant le volume en ajoutant de la chaleur pour que la pression diminue linéairement

avec le volume.

C en répétant les étapes de (a) mais dans l'ordre inverse.

a. Reif, Prob. 2.11

Problème 2.6 : États accessibles pour un système de spins

Soit un système de N spins, dont N_{\uparrow} pointent vers le haut alors que N_{\downarrow} pointent vers le bas. Soit

$$N_{\uparrow} = s + \frac{1}{2}N \quad ; \quad N_{\downarrow} = -s + \frac{1}{2}N \quad (2.80)$$

A Quel est le nombre d'états accessibles au système en fonction de s pour N fixe.

B Réexprimez le résultat obtenu en a) dans l'approximation gaussienne. Vous pouvez utiliser le résultat obtenu en classe pour passer de la binomiale à la gaussienne sans refaire tous les calculs. (Le nombre d'états accessibles s'appelle aussi la fonction de multiplicité.)

Problème 2.7 : Systèmes de spins en contact thermique

Supposons qu'on ait deux systèmes de spins comme celui du problème précédent. Ces systèmes séparément ont un nombre d'états accessibles $\Omega_1(N_1, s_1)$ et $\Omega_2(N_2, s_2)$. Pour s et s_1 fixe, ($s = s_1 + s_2$), le nombre d'états accessibles au système résultant, qui possède maintenant $N = N_1 + N_2$ spins, est

$$\Omega(N, s) = \Omega_1(N_1, s_1) \Omega_2(N_2, s_2) \quad (2.81)$$

A Utilisant toujours la forme gaussienne trouvée au problème précédent, montrez qu'à s fixe, s_1 variable, le nombre d'états accessibles $\Omega(N, s)$ est maximum pour $s_1/N_1 = s/N$. On peut imaginer que s est fixé par la valeur de l'énergie dans un champ magnétique extérieur. (Ensemble microcanonique)

B Quel est le nombre d'états accessibles lorsque s_1 dévie de cette valeur maximum par une quantité δ ? Si $\delta = 10^{12}$ et $N_1 \simeq N_2 \simeq 10^{22}$, montrez que $\Omega(N, s)$ est réduit de sa valeur maximale par un facteur 10^{-174} .

C Pour $s = 10^{20}$, quel est l'ordre de grandeur du nombre par lequel il faut multiplier

$$\Omega_{\max}(N, s) = [\Omega_1(N_1, s_1) \Omega_2(N_2, s - s_1)]_{\max}$$

pour obtenir la même chose que

$$\Omega(N, s) = \sum_{s_1} \Omega_1(N_1, s_1) \Omega_2(N_2, s - s_1) \quad (2.82)$$

Cette dernière somme peut être calculée en l'approximant par une intégrale. Cette intégrale peut être évaluée en complétant le carré dans l'argument de l'exponentielle.

2. Description statistique des systèmes physiques

D Quelle erreur relative commettons-nous dans le calcul de $\ln \Omega(N, s)$ si nous approximations la somme par $\Omega_{\max}(N, s)$.

E Quelles leçons physiques peut-on tirer de cet exemple?

Problème 2.8 : Fluctuations de densité dans un gaz ^a

Soit un gaz parfait de N molécules en équilibre thermodynamique dans un contenant de volume V_0 . Soit n le nombre de molécules contenu dans un sous-volume V de ce contenant. La probabilité p qu'une molécule quelconque soit dans ce sous-volume est donnée par $p = V/V_0$.

A Quel est le nombre moyen $\langle n \rangle$ de molécules contenu dans V ? Exprimez votre résultat en fonction de N , V_0 et V .

B Trouver l'écart type $\sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}$ des fluctuations dans le nombre de molécules contenues dans le sous-volume V et calculez les fluctuations relatives, c'est-à-dire $\sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} / \langle n \rangle$. Exprimez votre résultat encore en fonction de N , V_0 et V .

C Que devient $\sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} / \langle n \rangle$ calculé en b) dans les limites suivantes : $V \ll V_0$ et $V \rightarrow V_0$. Expliquez ces deux résultats physiquement.

a. Reif, Berkely, Prob. 2.15

Problème 2.9 : État le plus probable pour deux gaz parfaits à l'équilibre

Soit deux gaz parfaits dans des récipients fermés contenant des nombres fixes de particules, respectivement N_1 et N_2 . Les récipients sont en contact thermique, c'est-à-dire qu'ils peuvent échanger de l'énergie l'un avec l'autre. On suppose cependant que l'énergie totale des deux gaz est fixe et vaut E (à une petite incertitude près, qui est sans importance).

A Soit $\Omega_1(E_1)$ le nombre d'états microscopiques accessibles pour le récipient contenant N_1 molécules lorsque son énergie totale est E_1 et soit $\Omega_2(E - E_1)$ le nombre d'états microscopiques accessibles pour le récipient contenant N_2 molécules. Quel est le nombre total d'états microscopiques accessibles au système complet formé des deux récipients en contact thermique dans le cas où l'énergie du récipient de N_1 molécules est E_1 ?

B Utilisant ce résultat ainsi que le résultat trouvé en classe, $\ln \Omega(E_1) = \frac{3N_1}{2} \ln E_1 + C$, où C est indépendant de E_1 , montrez que la valeur la plus probable de E_1 à l'équilibre thermodynamique est celle pour laquelle l'énergie *par particule* est identique dans les deux récipients. (Souvenez-vous que vous pouvez maximiser le logarithme de la probabilité plutôt que la probabilité elle-même).

C En développant autour de son maximum le logarithme de la probabilité d'obtenir une énergie E_1 , montrez que dans la limite où N_1 et N_2 sont grands, les fluctuations de E_1 sont décrites par une gaussienne.

CHAPITRE 3

LOIS DE LA THERMODYNAMIQUE

Nous sommes maintenant prêts à discuter plus en détail la théorie statistique des systèmes en équilibre thermodynamique. Elle repose entièrement sur le postulat qu'un système isolé à l'équilibre thermodynamique est décrit par l'ensemble microcanonique où tous les états microscopiques permis ont des probabilités a priori égales. Ce chapitre repose donc sur les hypothèses du précédent en les approfondissant. C'est un chapitre clé sur lequel reposera tout le reste de la physique statistique. C'est ici que nous introduirons les notions d'entropie, de température, d'irréversibilité et que nous comprendrons ces concepts à l'aide de notions statistiques et mécaniques. La conclusion de ce chapitre sera les trois lois de la thermodynamique, que nous apprendrons à utiliser plus à fond en particulier dans les deux chapitres subséquents, quatre et cinq.

À la fin de ce chapitre, vous pourrez relier nombre d'états accessibles et entropie, interpréter la température comme l'inverse d'une dérivée logarithmique du nombre d'états accessibles, expliquer l'augmentation d'entropie dans un processus irréversible, décrire un réservoir de chaleur, expliquer l'étalement de la distribution de probabilité pour un système macroscopique, expliquer les forces généralisées, les conditions d'équilibre, donner les propriétés générales de l'entropie, calculer l'entropie dans des cas simples et finalement, connaître les trois lois de la thermodynamique.

3.1 Irréversibilité et l'atteinte de l'équilibre

Nous commencerons par une constatation simple. Lorsque qu'on relâche les contraintes sur un système macroscopique *isolé*, le nombre d'états microscopiques accessibles augmente. Nous ferons de ceci la base de la notion d'irréversibilité.

3.1.1 Lorsqu'on relâche des contraintes il y a augmentation du nombre d'états accessibles ¹

Commençons par rappeler ce que nous voulons dire par "*états accessibles*". L'état macroscopique peut être spécifié par un ensemble de paramètres représentant ce que nous savons de façon macroscopique sur le système c'est-à-dire, dans le cas de l'ensemble microcanonique,

- la valeur des quantités mécaniques conservées, comme l'énergie totale et le nombre de particules

1. Reif, Sec. 3.1

3. Lois de la thermodynamique

- les conditions aux limites (volume),
- les champs appliqués de l'extérieur ou générés spontanément (comme dans un ferroaimant)

Définition 3.1. Les états microscopiques accessibles sont ceux qui sont cohérents avec l'état macroscopique spécifié par les paramètres ci-dessus.

Certains paramètres macroscopiques, par exemple le volume, représentent une contrainte qui peut être relâchée sans faire de travail sur le système, c'est-à-dire en gardant le système isolé.

On se souvient que nous avons décidé de noter par Ω le nombre d'états microscopiques qui tous satisfont cet ensemble de contraintes

$$\Omega = \Omega(y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (3.1)$$

Comme d'habitude, on peut même se permettre une incertitude sur la valeur précise des paramètres y_1, y_2, \dots, y_n qui représentent les contraintes et définissent l'état macroscopique.

Supposons qu'on enlève, sans faire de travail, une contrainte. Tous les états antérieurement accessibles le demeurent, mais de nouveaux états deviennent accessibles. Enlever une contrainte sur un système isolé ne peut donc que résulter en une augmentation du nombre d'états accessibles au système. Au mieux, ce nombre d'états demeurera le même. Si Ω_i est le nombre d'états accessibles initialement, et Ω_f le nombre d'états après avoir enlevé la contrainte, nous aurons donc,

$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (3.2)$$

Considérons un ensemble de systèmes sujets aux mêmes contraintes, juste après qu'une contrainte soit relâchée. Les systèmes dans l'ensemble n'occupent alors qu'une fraction des états qui leurs sont maintenant accessibles. Ceci n'est pas une situation d'équilibre. La probabilité associée à cette situation est Ω_i/Ω_f . La situation évoluera donc dans le temps jusqu'à ce que les systèmes de l'ensemble soient distribués de façon uniforme parmi tous les états accessibles.

Exemple 3.1

Dans une boîte séparée en deux par une partition, la partition est une contrainte. Si par exemple tous les atomes sont initialement du même côté de la partition, comme à la Fig.(3.1-a), seuls les états microscopiques où aucun atome n'est de l'autre côté sont accessibles. Si on enlève la partition, ou qu'on y fait un trou, comme à la Fig.(3.1-b) il est très improbable que tous les atomes demeurent du même côté. L'état le plus probable est celui où les atomes sont répartis également des deux côtés du récipient. Lorsque cet état d'équilibre est atteint, il y a encore une probabilité non nulle que tous les atomes soient du même côté, mais cette probabilité est de $(1/2)^N$ où N est le nombre d'atomes. Bien que finie, cette probabilité est donc tout à fait négligeable.

Exemple 3.2

Si une paroi adiabatique sépare deux systèmes, ils doivent satisfaire la contrainte que leur énergie respective est constante. En enlevant la contrainte, comme par exemple à la partie b) de la Fig.(2.9), le nombre total d'états accessibles augmente puisque chaque système peut avoir plus que seulement une valeur de

l'énergie accessible. L'énergie, transportée sous forme de chaleur, se répartit entre les deux systèmes tout en gardant l'énergie totale constante. Cette répartition d'énergie se fera jusqu'à ce qu'on atteigne l'état macroscopique le plus probable.

Exemple 3.3

Soient deux systèmes séparés d'un piston isolant fixé en place par une cheville. Les molécules de chaque sous-système ne peuvent bouger que dans un volume fixé au départ. En enlevant la cheville, comme à la partie c) de la Fig.(2.9), les volumes peuvent s'ajuster pour équilibrer la pression, ce qui correspond à une augmentation du nombre d'états accessibles puisque plusieurs valeurs du volume deviennent accessibles pour chacun des systèmes. Ces volumes peuvent varier tant qu'ils veulent, en autant que le volume total demeure fixe. La position d'équilibre de la paroi correspondra au maximum d'états accessibles.

Lorsqu'on relâche une contrainte, le paramètre correspondant, y , peut fluctuer tant qu'il veut. En général cependant, le nombre d'états microscopiques aura un maximum prononcé pour une valeur donnée de ce paramètre. C'est cette valeur qui sera observée macroscopiquement. On peut résumer la discussion de cette sous-section comme suit :

Dans un système macroscopique isolé, lorsque des contraintes sont relâchées sans faire de travail, le nombre d'états accessibles augmente.

Le système évoluera vers «l'équilibre» c'est-à-dire jusqu'à ce que deviennent équiprobables tous les états microscopiques cohérents avec les nouvelles contraintes.

3.1.2 Lorsqu'une contrainte est relâchée, il y a augmentation du nombre d'états accessibles et le processus est irréversible²

Donnons d'emblée les grandes leçons de la présente sous-section. Nous savons déjà de la sous-section précédente que si une contrainte quelconque sur un système isolé est enlevée, le nombre d'états accessibles au système augmente ou au mieux demeure le même, c'est-à-dire

$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (3.3)$$

- Si $\Omega_f = \Omega_i$, tous les systèmes de l'ensemble sont déjà distribués avec une probabilité à priori égale sur tous les états accessibles. Le système demeure à l'équilibre et le processus est *réversible*.
- Si $\Omega_f > \Omega_i$ alors la répartition des systèmes de l'ensemble ne correspond pas à celle de l'ensemble microcanonique. Le système tend vers une répartition uniforme lorsque la contrainte est enlevée. Le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique lors de toutes les étapes du processus et celui-ci est dit *irréversible*.

Retournons à nos exemples pour illustrer ce que nous voulons dire

Exemple 3.4

Dans le cas de la paroi qui contraint au départ le gaz à être d'un côté seulement du système, il est clair que replacer la paroi ne retourne pas le système dans sa configuration originale. Le processus est irréversible. Il

2. Reif, Sec. 3.2

3. Lois de la thermodynamique

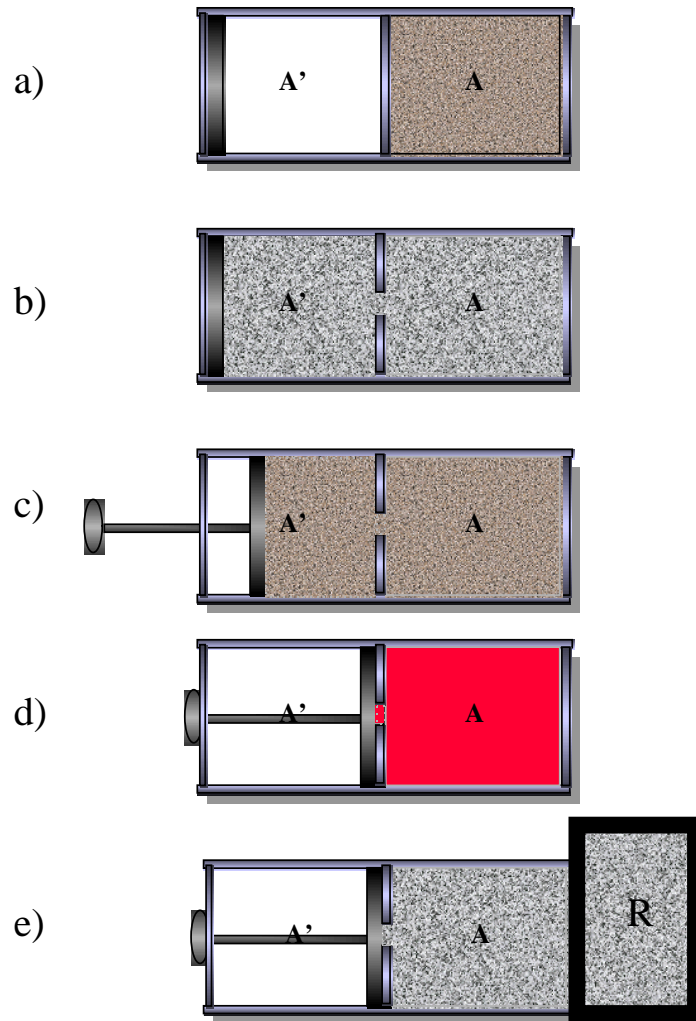


FIGURE 3.1

L'ouverture d'un trou à travers d'une paroi permet au gaz en b) de se répartir également entre les deux récipients. Pour retourner à l'état original, il ne suffit pas de recomprimer le gaz comme en c) puisque ceci produit l'échauffement illustré d) ce qui implique qu'un contact thermique devient nécessaire pour retrouver la température initiale.

pourrait paraître à priori qu'il est possible de tricher en mettant un piston qui recomprimerait le gaz d'un côté, comme à la Fig.(3.1-c).

Évidemment, ceci nécessite une source d'énergie extérieure qui ferait un travail, donc l'énergie interne du gaz augmenterait et l'état final auquel on arriverait serait plutôt comme à la Fig.(3.1-d). Pour retourner à l'état original, il faudrait le mettre ensuite en contact avec une source froide R et enlever l'isolation entre ces deux systèmes, tel qu'illustré à la Fig.(3.1-e). Le nombre d'états accessibles aux deux systèmes combinés, c'est-à-dire celui de départ en plus du système R , augmenterait lors de cette étape et donc là encore nous voyons que l'action originale était irréversible.

Exemple 3.5

Dans le cas de nos deux systèmes en contact thermique, partie b) de la Fig.(2.9), remettre l'isolation thermique ne permet pas à l'énergie de retourner du froid au chaud. Le processus est irréversible. Évidemment, si dès le départ les systèmes étaient à l'équilibre thermique, enlever l'isolant thermique n'a rien changé et le processus était réversible.

Exemple 3.6

Dans le cas du piston, partie c) de la Fig.(2.9), remettre la cheville pour qu'il ne bouge plus de sa *nouvelle* position ne restaure pas le volume original des deux gaz.

Remarque 3.1. *Si on part d'un système à l'équilibre qu'on divise en deux par une paroi isolante, on retrouve le même état si on enlève la paroi. Dans ce cas, le fait de mettre ou d'enlever la paroi est un processus réversible. On pourrait croire cependant que, sans la paroi, il y a plus d'états microscopiques accessibles et donc que le fait d'enlever la paroi isolante mène de façon irréversible à un nouvel état. Comme le système que nous considérons était au départ à l'équilibre, ce n'est pas le cas. Le nombre de nouveaux états microscopiques accessibles est négligeable dans la limite thermodynamique, c'est-à-dire la limite d'un système infini. Nous prouverons ce résultat à la section 3.2.5 où nous calculerons l'entropie combinée de deux systèmes à l'équilibre.*

Nous avons donc abordé l'irréversibilité dans cette sous-section en la rendant presque triviale. Il faut cependant remarquer qu'il est possible que le gaz passe d'une situation uniforme à une situation où il est concentré dans la moitié du récipient. Il suffirait en principe d'inverser toutes les vitesses des particules du gaz pour qu'elles tracent le chemin inverse et retournent dans leur moitié de départ. Évidemment, c'est la réversibilité des équations de la physique au niveau microscopique qui rendent ceci possible en principe. En pratique on ne peut pas faire cette inversion des vitesses. De plus, même si on pouvait réaliser ces conditions initiales très particulières,

- La moindre perturbation externe imprévue (le mur qui vibre) ferait que tout le gaz ne retournerait pas dans une seule moitié du récipient.
- Lorsque deux particules font une collision, les vitesses avec lesquelles elles ressortiront de la collision sont extrêmement sensible aux conditions initiales, par exemple est-ce qu'elles vont faire un face à face ou bien dévier très légèrement du face à face. Pour reproduire exactement les conditions de collision pour plusieurs collisions de suite, cela prend une précision énorme sur chaque vitesse. Il est donc plus simple et plus réaliste de modéliser les collisions de façon statistique, comme l'a fait Boltzmann. C'est l'hypothèse du "chaos" moléculaire.

Par contre, il y a un très grand nombre de conditions initiales *réalisables en pratique* qui permettent de réaliser la situation inverse, c'est-à-dire le gaz qui part d'un côté et se répartit uniformément. De plus, même si des perturbations externes imprévues se produisent, le résultat final sera une distri-

3. Lois de la thermodynamique

bution homogène du gaz (en moyenne). Formulé de ce point de vue où l'état n'est spécifié que de façon macroscopique, on retrouve la notion de probabilité.

En d'autres mots, l'irréversibilité est liée au fait que les conditions initiales que nous pouvons réaliser en pratique ainsi que l'influence des perturbations externes incontrôlables nous placent toujours dans une situation où le nombre d'états accessibles augmente lorsqu'on « touche » au système de façon quelconque, comme par exemple en enlevant une paroi.

Remarque 3.2. *Remarquez que pour les situations que nous avons qualifiées d'irréversibles, le fil des événements filmé puis passé à l'envers paraîtra tout de suite impossible au spectateur : Un gaz ne retourne jamais tout seul dans un coin de la pièce. C'est l'irréversibilité. Par contre, lorsque la friction est négligeable, le film de la trajectoire d'un ballon est tout aussi crédible, qu'il soit montré à l'endroit ou à l'envers : Les lois de la mécanique élémentaire sont symétriques sous inversion du temps.*

Remarque 3.3. *L'irréversibilité n'est vraie que de façon statistique, c'est-à-dire pour les valeurs moyennes de systèmes macroscopiques. Elle n'est qu'une conséquence du fait que les conditions initiales réalisables dans les systèmes comportant un grand nombre d'atomes ne peuvent pas correspondre à des situations où le nombre d'états microscopiques diminue lorsqu'on enlève une contrainte macroscopique. Ceci est discuté en détail par exemple par Peierls dans un petit livre très profond.³ Le fameux théorème H de Boltzmann démontrant l'irréversibilité contient en fait ces idées sur l'irréversibilité de façon un peu cachée, comme l'explique Peierls.*

3.2 Interactions thermiques et équilibre thermique

C'est en considérant le problème de l'équilibre entre deux systèmes macroscopiques qui peuvent échanger de l'énergie sans faire de travail que la température et l'entropie apparaissent naturellement. C'est ce que nous discutons dans cette section. Nous utiliserons partout l'exemple des deux systèmes A et A' séparés par une paroi qui peut être isolante thermiquement ou conductrice. Ce système est représenté à la figure 3.2.

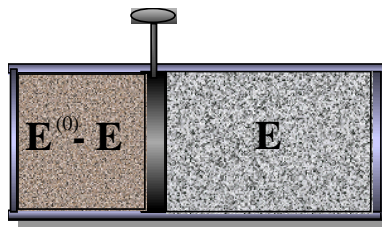


FIGURE 3.2
Deux gaz isolés de l'extérieur mais interagissant thermiquement

3. R. Peierls, dans *Surprises in theoretical Physics*, p.73 à 84

3.2.1 Entre systèmes à l'équilibre interagissant thermiquement, la répartition d'énergie la plus probable égalise $\partial \ln \Omega(E) / \partial E$.⁴

Nous avons déjà discuté au chapitre précédent ce que nous voulions dire par systèmes qui peuvent échanger de la chaleur. Ces systèmes peuvent interagir thermiquement, comme à la figure 3.2. En d'autres mots, ils peuvent se transmettre de l'énergie sous forme désordonnée par l'entremise de photons, de vibrations, de collisions etc. Demandons-nous maintenant ce qu'est l'équilibre thermique. Notons d'abord que si A et A' étaient isolés l'un de l'autre, dans notre exemple favori, le nombre total d'états accessibles serait

$$\Omega(E)\Omega'(E') \quad (3.4)$$

où comme d'habitude $\Omega(E)$ et $\Omega'(E')$ sont respectivement le nombre d'états accessibles aux systèmes A et A' . Notez bien que Ω dépend en général d'autres paramètres macroscopiques comme le volume V et le nombre de particules N , mais ici nous n'écrivons explicitement que la dépendance sur l'énergie totale, les autres paramètres étant considérés fixes.

Exemple 3.7

Supposons que le système A soit un spin pouvant prendre, pour une valeur E donnée, les valeurs up \uparrow et down \downarrow (deux états). Supposons aussi que le système A' est aussi un spin mais qui peut prendre trois valeurs, up \uparrow , down \downarrow et "couché" 0, lorsque son énergie prend la valeur E' . Au total, il y aura $2 \times 3 = 6$ états pour le système combiné : $\uparrow\uparrow, \uparrow 0, \uparrow\downarrow$, lorsque le spin de A est up et $\downarrow\uparrow, \downarrow 0, \downarrow\downarrow$ lorsque le spin de A est down. Cet exemple trivial se généralise facilement à des systèmes macroscopiques.

On peut même supposer une certaine incertitude sur chacune des énergies E et E' . Maintenant, remplaçons la paroi par une paroi qui vibre et laisse passer la radiation, c'est-à-dire une paroi qui n'est pas isolante thermiquement. On suppose que le système combiné est isolé. Il satisfait donc la contrainte

$$E + E' = E^{(0)} = \text{constante} \quad (3.5)$$

Remarque 3.4. La notation ci-dessus veut dire que E est l'énergie associée uniquement au système A alors que E' est associée uniquement au système A' . Cette division ne peut être exacte puisque les deux systèmes interagissent, ce qui veut dire, par exemple, qu'il peut y avoir de l'énergie potentielle associée à l'interaction d'une particule du système A qui n'est pas très loin d'une particule du système A' . De plus, il faut que ce genre d'interaction existe pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint! Néanmoins, l'interaction augmente comme la surface des deux systèmes où le contact s'établit alors que l'énergie totale augmente comme le volume. En d'autres mots, l'énergie associée à l'interaction est d'ordre (surface macroscopique) \times (longueur de corrélation) alors que E est de l'ordre de (volume macroscopique). Si ξ est la longueur de corrélation et L l'ordre de grandeur de la longueur du système, l'énergie d'interaction est donc de l'ordre de ξ/L fois plus petite que l'énergie de l'un ou l'autre des deux systèmes et peut être négligée puisque la longueur de corrélation est généralement de l'ordre de quelques distances interatomiques (sauf très près de certains types de transitions de phase). En thermodynamique, on néglige généralement les énergies associées aux surfaces par rapport aux énergies associées au volume.

Définition 3.2. On appelle "limite thermodynamique" la limite où le volume du système tend vers l'infini (par rapport aux distances microscopiques comme la taille des atomes.)

4. Reif, Sec. 3.3

3. Lois de la thermodynamique

En conformité avec notre discussion de la sous-section précédente, le nombre total d'états accessibles est plus grand lorsque les systèmes sont en contact thermique que lorsqu'ils étaient séparés par une paroi isolante puisque tous les états deviennent accessibles, ce qui veut dire que l'énergie de A peut être transférée à A' et vice-versa. Mathématiquement, cela veut dire qu'étant donné le nombre d'états accessibles $\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)$ lorsqu'on connaît l'énergie avec une précision δE , le nombre total d'états accessibles du système combiné $\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})$ est donné en sommant sur toutes les valeurs possibles de E , chacune étant séparée de δE .

$$\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)}) = \sum_{E''} \Omega(E'')\Omega'(E^{(0)} - E'') \quad (3.6)$$

Lorsque les deux systèmes étaient isolés, le nombre total d'états accessibles correspondait à un seul terme de cette somme.

Comme l'ensemble $A^{(0)} \equiv A + A'$ est un système microcanonique, le postulat de probabilité à priori égales s'applique. Chaque état microscopique accessible a la même probabilité, soit $1/\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})$. On peut donc facilement calculer la probabilité que le système A soit dans un état macroscopique d'énergie E . Il suffit de multiplier le nombre d'états microscopiques accessibles par la probabilité $1/\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})$ d'un état microscopique dans l'ensemble microcanonique,

$$P(E) = [\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)] / \Omega_{\text{tot}}(E^{(0)}) \quad (3.7)$$

Pour un système macroscopique, nous avons le résultat fondamental suivant

Lorsque deux systèmes macroscopiques sont en contact thermique, la probabilité de répartition de l'énergie entre les deux systèmes est une fonction avec un maximum très prononcé à une énergie donnée. Les fluctuations relatives sont d'ordre

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{f}} \quad (3.8)$$

où f est le nombre de degrés de liberté *efficaces* du système. (Comme nous l'avons déjà remarqué précédemment, ce nombre de degrés de liberté *efficaces* est le nombre de degrés de liberté statistiquement indépendants, ce qui est généralement une fraction du nombre total. Ce nombre est quand même gigantesque, soit de l'ordre du nombre d'Avogadro dans les systèmes macroscopiques.)

Ce résultat sur l'écart type est déjà évident d'après ce que nous connaissons sur les variables aléatoires statistiquement indépendantes.

Intuitivement le maximum existe et est très prononcé parce que nous avons prouvé que $\Omega(E)$ est une fonction très rapidement croissante de E et donc $\Omega'(E^{(0)} - E)$ est une fonction très rapidement décroissante de E . Ceci veut dire que le produit de ces deux fonctions ne peut qu'avoir un maximum très prononcé.

Où se situe le maximum de $P(E)$? Vieux réflexe, on prend la dérivée qu'on met égale à zéro. Cet exercice nous donne

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \bigg|_{E'=E^{(0)}-E} \quad (3.9)$$

Preuve :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(E)}{\partial E} &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\Omega(E)\Omega'(E^{(0)}-E)}{\Omega_{\text{tot}}} \right) \\ &= \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}} \left[\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E^{(0)}-E) + \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E^{(0)}-E)}{\partial E} \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

Utilisant

$$\frac{\partial \Omega'(E^{(0)}-E)}{\partial E} = \frac{\partial \Omega'(E^{(0)}-E)}{\partial (E^{(0)}-E)} \frac{\partial (E^{(0)}-E)}{\partial E} \quad (3.11)$$

$$= \frac{\partial \Omega'(E^{(0)}-E)}{\partial (E^{(0)}-E)} (-1) \quad (3.12)$$

et $E' = E^{(0)} - E$, on peut réécrire $\partial P(E)/\partial E = 0$ sous la forme

$$\frac{\partial P(E)}{\partial E} = \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}} \left[\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E') - \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \right]_{E'=E^{(0)}-E} = 0 \quad (3.13)$$

ou encore

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E') = \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \Big|_{E'=E^{(0)}-E} \quad (3.16)$$

C.Q.F.D.

3.2.2 Valeur la plus probable, valeur moyenne et valeur à l'équilibre sont identiques dans un système macroscopique.

De notre point de vue probabiliste, les énergies macroscopiques des systèmes A et A' peuvent fluctuer, mais comme la distribution de probabilité pour la répartition de l'énergie entre deux systèmes à l'équilibre est une distribution très étroite, la valeur observée de l'énergie sera, à une précision aussi grande que celles accessibles en laboratoire, égale à la valeur moyenne de l'énergie calculée avec la distribution de probabilité. De plus, cette valeur moyenne et la valeur la plus probable coïncident puisque la distribution de probabilité est une gaussienne (En effet, l'énergie totale est la somme d'énergies de plusieurs degrés de liberté statistiquement indépendants, donc le théorème de la limite centrale s'applique et la distribution de probabilité pour l'énergie est une gaussienne. Nous prouverons ce résultat à la fin du chapitre).

En résumé, pour deux systèmes A et A' en équilibre thermique, si \bar{E} est la valeur moyenne et \tilde{E} la valeur la plus probable, alors pour le système A

$$\bar{E} = \tilde{E} \quad (3.17)$$

3. Lois de la thermodynamique

et de façon analogue pour A'

$$\overline{E}' = \tilde{E}' \quad (3.18)$$

Ces valeurs de l'énergie sont celles observées macroscopiquement et sont aussi appelées "valeurs d'équilibre".

Remarque 3.5. Comme d'habitude nous n'avons pas spécifié le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est possible de ne pas spécifier ce temps dans deux situations expérimentales générales. a) Premièrement lorsque le temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique est beaucoup plus court que le temps de l'expérience. C'est le cas évident. b) Deuxièmement, lorsque le temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique dans un sous-système est beaucoup plus court que l'expérience alors que le temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique global est beaucoup plus long que l'expérience. Pour être concret, on peut penser à une expérience dans un thermos. Éventuellement le thermos atteindra la même température que la pièce, mais s'il faut attendre deux jours pour que cela se produise et que l'expérience dure une heure, nous pouvons à toutes fins pratiques considérer le gaz à l'intérieur du thermos comme étant à l'équilibre thermodynamique. Le cas difficile, qui nécessite la théorie cinétique, survient lorsque le temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique est du même ordre que le temps que dure l'expérience. Même dans ce cas, on fait souvent l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local ! Et le temps le plus long est celui nécessaire à atteindre l'équilibre thermodynamique global.

3.2.3 À l'équilibre, la probabilité maximale pour un système macroscopique est celle où les températures absolues $k_B T \equiv \frac{1}{\beta} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)^{-1}$ sont égales⁵

Chacun des membres de l'équation (3.16) qui nous donne la valeur la plus probable de l'énergie ne dépend que des propriétés de chaque système séparément. En d'autres mots, on peut calculer $\partial \ln \Omega(E) / \partial E$ sans rien savoir du système A' . Cette propriété intrinsèque à un système a les unités d'inverse d'énergie. Nous pouvons développer une idée physique de ce qu'elle représente en se rappelant le résultat du chapitre précédent

$$\ln \Omega(E) \sim f \ln E. \quad (3.19)$$

Donc, on trouve

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \sim \frac{f}{E}. \quad (3.20)$$

Le membre de droite représente l'inverse de l'énergie par degré de liberté. On définit donc une quantité ayant les dimensions d'énergie

$$k_B T \equiv \frac{1}{\beta} = \left[\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right]^{-1}. \quad (3.21)$$

Lorsque deux systèmes macroscopiques sont mis en contact thermique, la valeur la plus probable de l'énergie se trouve en égalant β et β' pour les deux systèmes.

Remarque 3.6. La combinaison $k_B T$ comme mesure de la température «absolue» ne fait référence à aucun thermomètre en particulier. Nous reviendrons à la notion de thermomètre au chapitre suivant.

5. Reif, Sec. 3.3

Les unités de β^{-1} sont les mêmes que les unités d'énergie que nous avons choisies au départ. Cependant, pour des raisons historiques et pratiques, il est préférable de définir la *température absolue*. Lorsqu'on prend le Kelvin comme échelle de température, la constante de Boltzmann k_B prend la valeur suivante dans les unités standard d'énergie

$$k_B = 1.380622 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (3.22)$$

$$= 1.380622 \times 10^{-16} \text{ ergs/K}. \quad (3.23)$$

Nous reviendrons un peu plus bas sur l'échelle de température. On peut se plaindre qu'on ait introduit une autre unité physique, l'unité de température (Kelvin), alors que ce n'était vraiment pas nécessaire. C'est une plainte tout à fait justifiée. En physique théorique on mesure souvent la température en unités d'énergie, laissant tomber l'échelle Kelvin dans les calculs pour ne faire la transformation d'unités qu'à la fin. À la défense de ce pauvre Kelvin, on peut dire que la température est une notion essentiellement statistique puisque c'est la dérivée du logarithme d'une quantité directement reliée à la probabilité. Cette distinction justifie pleinement l'introduction d'une nouvelle unité, sans parler du fait que la température de la pièce en joules ce n'est pas très commode : $300\text{K} \times k_B = 4.1419 \times 10^{-21} \text{ J}$.

En résumé donc, *lorsque deux systèmes sont en équilibre thermique, leurs températures sont égales*

$$T = T'. \quad (3.24)$$

Intuitivement, les températures sont égales lorsque l'énergie moyenne par degré de liberté est la même pour les deux systèmes.

3.2.4 L'entropie est donnée par $S(E) \equiv k_B \ln \Omega(E)$ et la probabilité d'un état macroscopique se calcule à partir de l'exponentielle de entropie.⁶

On remarque que la quantité $\ln \Omega(E)$ apparaissant amplement dans les sous-sections précédentes est une propriété statistique mais qui est additive, tout comme le nombre de particules, l'énergie etc. En effet, pour nos deux systèmes isolés pris ensembles, le logarithme du nombre d'états accessibles est donné par,

$$\ln[\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)] = \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E) \quad (3.25)$$

Ce résultat est aussi en accord avec le fait que $\ln \Omega(E) \sim O(f)$, c'est-à-dire est une quantité proportionnelle au nombre de degrés de liberté. Il est aussi déjà clair que si nous avons essayé de maximiser la probabilité par rapport au volume plutôt que par rapport à l'énergie, nous aurions eu à l'équilibre une dérivée de $\ln \Omega(V)$ par rapport à V . Cette quantité $\ln \Omega(E)$ est donc une caractéristique fondamentale d'un système macroscopique qui caractérise les aspects probabilistes de ces systèmes, c'est-à-dire le nombre d'états microscopiques accessibles. En théorie de l'information, cette quantité s'appelle le manque d'information, ici elle s'appelle l'entropie.⁷ Comme nous utilisons des unités de température qui sont différentes des unités d'énergie, il est préférable de définir

6. Reif, Sec. 3.3

7. Emprunté de l'Allemand Entropie, terme proposé, par analogie avec énergie, par Clausius en 1850 et emprunté au grec $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\iota\alpha$ interprété comme «retour en arrière», allusion à l'irréversibilité. Au départ signifiait l'énergie thermique qui ne peut se transformer en travail. (En partie du Robert historique de la langue française et du cours d'histoire des Sciences, D. Sénéchal).

3. Lois de la thermodynamique

comme l'entropie la quantité suivante

$$S(E) \equiv k_B \ln \Omega(E). \quad (3.26)$$

Cette définition coïncide avec la définition historique de l'entropie qui avait été donnée avant son interprétation probabiliste. C'est la fameuse formule inscrite sur la tombe de Boltzmann à Vienne. C'est là une des formules les plus importantes de la physique. Gibbs l'appelait la «relation fondamentale»⁸.

Remarque 3.7. Avec cette définition de l'entropie nous avons que la température est définie par,

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (3.27)$$

Nous nous doutons déjà que l'entropie est étroitement liée à la chaleur puisque nous l'avons rencontrée en parlant de l'équilibre thermique entre deux systèmes.

Cependant, alors que la chaleur n'est pas une fonction d'état (dQ n'est pas une différentielle exacte), l'entropie, elle, est une fonction d'état.

Nous reviendrons plus tard sur la relation entre chaleur et entropie. Notre définition de l'entropie implique qu'il y a une relation générale simple entre l'entropie associée à un état macroscopique et la probabilité de cet état macroscopique. Soyons plus explicites. Partant des expressions pour la probabilité Eq.(3.7) et pour l'entropie, et ne gardant explicitement que la dépendance en énergie E , on obtient

$$P(E) = \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})} \exp[\ln(\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E))] \quad (3.28)$$

$$P(E) = \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})} \exp\left[\frac{S(E) + S'(E^{(0)} - E)}{k_B}\right] \quad (3.29)$$

Remarque 3.8. Ce résultat est une conséquence triviale encore une fois de la définition de l'entropie et de notre postulat de base qui relie probabilité et nombre d'états accessibles. Le point de vue de Boltzmann, Éq.(3.26) n'était cependant pas trivialement considéré comme équivalent au dernier résultat Éq.(3.29) parce qu'en mécanique classique il n'était pas évident comment calculer le nombre d'états accessibles $\Omega(E)$ lorsqu'on s'intéressait à autre chose que le gaz parfait.⁹ Einstein préférait donc l'approche de l'Éq.(3.29) puisqu'elle lui permettait, à partir de données thermodynamiques sur l'entropie, de calculer les probabilités pour différentes fluctuations, un point de vue qu'il a utilisé avec beaucoup d'adresse pour en arriver à découvrir le photon.

Cette dernière expression, Éq.(3.29), qui est une conséquence directe de la définition de l'entropie et de notre postulat de base, permet d'arriver trivialement au résultat fondamental suivant :

8. Carrington, p.188

9. Pais, p.71-72

Pour un système à l'équilibre, chercher l'état macroscopique le plus probable c'est la même chose que de chercher l'état macroscopique d'entropie maximale.

Preuve : Le maximum d'une fonction est situé au même endroit que le maximum de son logarithme puisque le logarithme est une fonction monotone croissante. Ceci prouve le résultat. Pour être un peu plus explicite cependant, il suffit de se souvenir que l'entropie associée à l'état macroscopique où le système A a l'énergie E et le système A' a l'énergie E' est simplement

$$S(E, E') = k_B \ln[\Omega(E)\Omega'(E')] \quad (3.30)$$

de telle sorte que le maximum d'entropie à $E^{(0)}$ fixe est donné par

$$\frac{\partial}{\partial E} [S + S'] = k_B \frac{\partial}{\partial E} [\ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E)] \quad (3.31)$$

$$= k_B \left[\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right] = 0 \quad (3.32)$$

ce qui est la même condition que pour le maximum de probabilité. C.Q.F.D.

En terminant, méditons sur l'entropie un peu plus. L'entropie d'un état macroscopique dépend en général de plus de variables que seulement l'énergie :

$$S(E, N, V, g, H, \dots) = k_B \ln \Omega(E, N, V, g, H, \dots). \quad (3.33)$$

L'entropie est une quantité ayant un caractère statistique puisqu'elle permet de calculer la probabilité d'un état macroscopique. Cette quantité statistique peut se calculer en fonction de variables ayant une signification purement mécanique. Ces variables peuvent être des quantités conservées, des contraintes reliées aux conditions aux limites (volume) des champs externes ou des champs générés spontanément. Le $\ln \Omega$ lui-même est une quantité mécanique puisque les lois de la mécanique permettent de calculer le nombre d'états microscopiques correspondant à n'importe quelle situation macroscopique.

Remarque 3.9. *En mécanique quantique, le nombre d'états microscopiques accessibles (c'est-à-dire cohérent avec les valeurs des quantités conservées, des champs et des contraintes) garde une signification très claire, même lorsqu'il y a des interactions entre les particules.*

Remarque 3.10. *Nous nous sommes permis une incertitude sur l'énergie. Or, comme le nombre d'états accessibles est proportionnel à cette incertitude*

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \quad (3.34)$$

il semble que l'entropie ait une définition un peu ambiguë. Ce n'est pas vraiment le cas car cette ambiguïté donne des corrections négligeables dans la limite thermodynamique. En effet, pour une incertitude différente $\delta^ E$ on a*

$$S^* = k_B \ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta^* E \right) = k_B \ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \frac{\delta^* E}{\delta E} \delta E \right) \quad (3.35)$$

$$= k_B \ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \right) + k_B \ln \frac{\delta^* E}{\delta E} \quad (3.36)$$

3. Lois de la thermodynamique

$$= S + k_B \ln \frac{\delta^* E}{\delta E} \quad (3.37)$$

Or, nous avons déjà discuté que S est de l'ordre du nombre de degrés de liberté f alors que au pire $\frac{\delta^* E}{\delta E}$ est d'ordre f ce qui correspond à $k_B \ln \frac{\delta^* E}{\delta E} \sim k_B \ln f$. Dans la limite thermodynamique, on a toujours $\ln f \ll f$. Pour répéter quelque chose que nous avons déjà dit plusieurs fois,

$$\ln 10^{23} = 53 \ll 10^{23} \quad (3.38)$$

Pour la température il n'y a même pas de correction si δE est indépendante de l'énergie car

$$k_B \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \right)}{\partial E} \quad (3.39)$$

$$= k_B \frac{\partial \left[\ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \right) + \ln \delta E \right]}{\partial E} \quad (3.40)$$

$$= k_B \frac{\partial \ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \right)}{\partial E} \quad (3.41)$$

Remarque 3.11. L'entropie S est reliée aux échanges d'énergie sous forme thermique, i.e. sous forme «désordonnée» : $dE = T dS$ si on ne fait pas de travail. C'est pourquoi on parle souvent de l'entropie comme d'une mesure du désordre.

3.2.5 L'entropie totale et l'entropie de l'état macroscopique le plus probable sont essentiellement identiques¹⁰

Nous avons vu que lorsqu'on relâche une contrainte macroscopique, l'entropie augmente ou demeure identique. Supposons qu'on enlève une paroi d'isolant thermique entre deux systèmes. Il y a plus d'états qui deviennent accessibles, alors en général le phénomène est irréversible. Supposons cependant que je parte d'un système à l'équilibre et que je le divise en deux avec une paroi isolante. Si maintenant j'enlève la paroi, il semble que le nombre d'états accessibles devrait augmenter, mais le processus n'est clairement pas irréversible. Je peux remettre et enlever la paroi isolante autant de fois que je le veux, le système était à l'équilibre au départ et il le demeure, c'est-à-dire que lorsqu'il n'y a pas de parois, son état macroscopique est toujours le même peu importe le nombre de fois que j'ai enlevé ou remis la paroi. Enlever ou rajouter la paroi isolante est un phénomène réversible si le système était à l'équilibre au départ. Nous allons comprendre ce résultat dans cette section. Même s'il semble y avoir plus d'états accessibles lorsque l'isolant thermique est enlevé, lorsque le système de départ est à l'équilibre et que nombre de particules est grand (limite thermodynamique), l'entropie est la même à une très grande précision, que la paroi isolante soit présente ou pas. Ceci est une conséquence du fait que l'entropie totale est égale à l'entropie de l'état macroscopique le plus probable et celle-ci est la somme des entropies de l'état macroscopique le plus probable de chacun des sous-systèmes.

Nous comprenons déjà à partir des discussions précédentes que pour deux systèmes *macroscopiques* isolés thermiquement l'un de l'autre, l'entropie est la somme des entropies. Ce que nous allons prouver va plus loin. Lorsque deux systèmes *macroscopiques* sont mis en contact et qu'on les laisse atteindre l'équilibre thermique, l'entropie est alors la somme des entropies de chacun des

10. Reif, p.111

sous-systèmes évaluée pour les valeurs d'équilibre de l'énergie des sous systèmes. (Valeur d'équilibre, valeur moyenne et valeur la plus probable donnent le même résultat à l'équilibre!) Autrement dit, à l'équilibre thermique, l'entropie est additive, tout comme l'énergie. Nous allons prouver que

$$S_{\text{tot}}(E^{(0)}) \simeq k_B \ln[\Omega(\tilde{E})] + k_B \ln[\Omega'(E^{(0)} - \tilde{E})] \quad (3.42)$$

$$S_{\text{tot}}(E^{(0)}) = S(\tilde{E}) + S'(\tilde{E}') \quad (3.43)$$

pour le système, discuté dans le premier paragraphe, où la paroi isolante est absente mais qui est à l'équilibre.

Pour prouver ce résultat, retournons d'abord à la définition de l'entropie. L'entropie du système formé de A et A' peut être calculée une fois l'équilibre thermique atteint de la façon suivante

$$S(E^{(0)}) = k_B \ln \Omega_{\text{tot}}(E^{(0)}) \quad (3.44)$$

En utilisant l'expression pour $\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})$ Éq.(3.6) en fonction du nombre d'états accessibles dans les deux sous-systèmes, ceci se réécrit

$$S_{\text{tot}}(E^{(0)}) = k_B \ln \left[\sum_E \Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E) \right] \quad (3.45)$$

Lorsque les sous-systèmes A et A' sont aussi des systèmes macroscopiques, nous allons prouver que

$$S_{\text{tot}}(E^{(0)}) \simeq k_B \ln[\Omega(\tilde{E}) \Omega'(E^{(0)} - \tilde{E})] \quad (3.46)$$

où \tilde{E} est la valeur la plus probable de l'énergie. Bien que l'égalité soit écrite comme étant approximative, en fait les erreurs sont négligeables pour un système macroscopique. La dernière équation est précisément le résultat recherché Éq.(3.42).

Preuve : Si $\Delta^* E$ est l'énergie au delà de laquelle $\Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E)$ est négligeable par rapport à sa valeur au maximum, alors se souvenant de la définition de la somme donnée au-dessus de l'équation (3.6) on peut estimer une borne supérieure

$$\sum_E \Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E) \simeq \Omega(\tilde{E}) \Omega'(E^{(0)} - \tilde{E}) \frac{\Delta^* E}{\delta E} \quad (3.47)$$

où $\Delta^* E / \delta E$ est le nombre de valeur macroscopiques de l'énergie possibles dans l'intervalle d'énergie $\Delta^* E$ étant donné notre précision δE . Donc, pour l'entropie, ce résultat devient

$$S_{\text{tot}}(E^{(0)}) \simeq k_B \ln[\Omega(\tilde{E}) \Omega'(E^{(0)} - \tilde{E})] + k_B \ln \frac{\Delta^* E}{\delta E} \quad (3.48)$$

On sait que le premier terme de droite est proportionnel à f . Par contre, au pire $\frac{\Delta^* E}{\delta E} \sim f$ et donc on néglige le dernier terme en utilisant l'argument habituel, soit $f \gg \ln f$. Dans la section sur l'étalement de la distribution de probabilité, nous verrons qu'un bon estimé de $\Delta^* E$ est $\Delta^* E / \bar{E} \sim 1/\sqrt{f}$ tel que mentionné plus haut. C.Q.F.D.

Remarque 3.12. Nous venons donc de prouver que le fait de mettre ou d'enlever une paroi isolante séparant en deux un système qui est au départ à l'équilibre est un processus réversible puisque l'entropie avec ou sans la paroi est identique dans les deux cas. C'était la motivation mentionnée en début de section.

3.2.6 Lors d'un contact thermique, l'énergie est conservée mais l'entropie augmente si les températures sont différentes¹¹

On peut décider si les énergies initiales E_i et E'_i des systèmes avant qu'ils soient mis en contact sont égales aux énergies les plus probables que le système aura à l'équilibre thermique du système combiné. Il suffit de vérifier si les températures des deux systèmes sont égales. Si les températures sont égales, l'énergie de chaque système fluctuera une fois le contact thermique établi, mais les valeurs moyennes ne changeront pas. C'est-à-dire qu'il n'y aura pas d'échange de chaleur entre les systèmes en moyenne.

Par contre, si les températures des deux systèmes mis en contact sont différentes au départ, il y aura échange d'énergie jusqu'à ce que la valeur la plus probable de l'énergie de chaque sous-système devienne égale. En d'autres mots, l'énergie absorbée par le système A sera $Q = \tilde{E} - E_i$ alors que celle absorbée par le système A' sera $Q' = \tilde{E}' - E'_i$. Par conservation de l'énergie,

$$Q + Q' = 0 \quad (3.49)$$

Du côté de l'entropie, il suffit de noter d'abord que par définition d'énergie la plus probable dans l'ensemble microcanonique,

$$\Omega(\tilde{E})\Omega'(E^{(0)} - \tilde{E}) \geq \Omega(E_i)\Omega'(E^{(0)} - E_i)$$

donc l'entropie de l'état macroscopique le plus probable (qui est la même que l'entropie du système à l'équilibre d'après la discussion précédente) est plus grande que l'entropie de l'état macroscopique initial, c'est-à-dire, en prenant le logarithme de l'expression précédente fois k_B

$$S(\tilde{E}) + S'(E^{(0)} - \tilde{E}) \geq S(E_i) + S'(E^{(0)} - E_i) \quad (3.50)$$

ou, avec les définitions $\Delta S = S(\tilde{E}) - S(E_i)$, $\Delta S' = S'(\tilde{E}') - S'(E'_i)$

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (3.51)$$

Le signe d'égalité ne prévaut que lorsque les températures des deux systèmes étaient les mêmes au départ, en d'autres mots lorsque les systèmes étaient à l'équilibre. Dans le cas où les températures étaient différentes au départ, il y a de la chaleur absorbée par un des systèmes et émise par l'autre. Par exemple $Q > 0$, $Q' < 0$ correspondrait à de la chaleur absorbée par A et émise par A' . Après avoir discuté de la façon dont on mesure la température, nous montrerons que la chaleur va toujours du système ayant la température plus élevée vers le système ayant la température la plus basse.

3.2.7 Zérotième loi de la thermodynamique, thermomètre et mesure de la température : premier aperçu¹²

Nous avons appris les deux propriétés suivantes

11. Reif, Sec. 3.4

12. Reif, Sec. 3.5

- Si deux systèmes séparément à l'équilibre thermique sont caractérisés par une valeur du paramètre $\beta = 1/(k_B T)$ alors ils demeurent à l'équilibre lorsqu'ils sont mis en contact.
- Si deux systèmes séparément à l'équilibre thermique n'ont pas la même valeur de β , alors ils ne demeurent pas dans leur état d'équilibre initial lorsqu'ils sont mis en contact. Ils évoluent plutôt vers un nouvel équilibre, ou de façon équivalente, vers un état plus probable.

De plus, il est clair que si A demeure en équilibre lorsqu'il est mis en contact avec C , et que B demeure aussi en équilibre lorsqu'il est mis en contact avec C , alors A et B demeureront en équilibre lorsqu'ils sont mis en contact. En d'autres mots, si $\beta_A = \beta_C$ et $\beta_B = \beta_C$ alors, $\beta_A = \beta_B$. La formulation suivante de cet état de chose est souvent appelée "zéroisième loi de la thermodynamique"

Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième système, alors ils seront en équilibre thermique l'un avec l'autre lorsque mis en contact thermique.

Ce phénomène permet de construire un thermomètre! En effet, il suffit de procéder de la façon suivante

- Trouver un paramètre macroscopique d'un système M (comme la hauteur du mercure dans une colonne) qui varie beaucoup lorsque ce système est mis en contact avec d'autres systèmes que nous devons tester. Appelons ce paramètre θ .
- Choisir le système M beaucoup plus petit que les systèmes à tester de telle sorte que l'énergie absorbée lors de transferts de chaleur affecte au minimum le système à tester.

Ce système peut alors être utilisé comme thermomètre. Si le paramètre θ du système M prend la même valeur pour deux systèmes différents, ces deux systèmes demeureront à l'équilibre lorsqu'ils seront mis en contact l'un avec l'autre. Nous pouvons utiliser ce paramètre θ ou n'importe quelle fonction univaluée de ce paramètre comme mesure de la température. Ce paramètre peut être une pression, une longueur... Évidemment, cette définition de la température est arbitraire. On peut appeler le paramètre θ un paramètre thermométrique en attendant de savoir mesurer la température absolue!

Contrairement aux définitions arbitraires de température que nous venons de donner, le paramètre $k_B T = \beta^{-1} = (\partial \ln \Omega(E) / \partial E)^{-1}$ mesure une propriété fondamentale des systèmes considérés. Il n'est pas arbitraire! Nous appellerons $k_B T$ la *température absolue en unités d'énergie*. Remettons au chapitre suivant la question de savoir comment on s'arrange pour que le paramètre thermométrique d'un thermomètre quelconque lise effectivement la température absolue. Pour le moment, attardons-nous simplement aux propriétés de la température absolue.

Remarque 3.13. C'est T plutôt que $k_B T$ qu'on choisit normalement d'appeler température absolue. Dans ce cas, il y a un seul paramètre arbitraire, c'est le choix de la constante k_B .

Remarque historique sur les échelles de température.

Un des premiers à mesurer la température a été Guillaume Amontons¹³. Mort prématurément en 1705 à l'âge de quarante-deux ans, Amontons a apporté des contributions significatives à la thermodynamique. Par exemple, il a montré qu'entre deux températures données, à volume fixe, l'augmentation relative de pression dans un gaz est indépendante de la pression initiale. Il fabrique ainsi son thermomètre à air, à volume constant, qui lui permet de montrer que pour une pression donnée, l'eau bout à température constante.

13. Maury, p.60

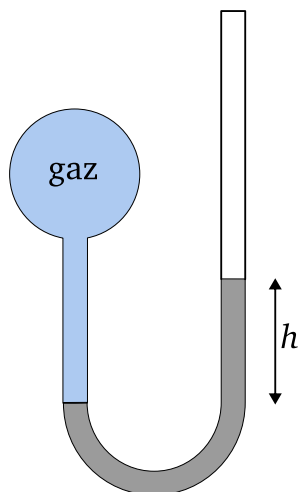


FIGURE 3.3

Thermomètre à gaz. La hauteur h de la colonne de mercure mesure la pression. En effet, la force par unité de surface exercée par le mercure à la hauteur de la flèche d'en bas (qui est égale à celle du gaz de l'autre côté) est donnée par $p = Mg/A$. Mais comme la masse $M = \rho Ah$ où A est la surface et h la hauteur, $p = \rho gh$. On peut donc mesurer la température absolue par rapport à une température donnée, soit en mesurant la pression à volume fixe ($p_1/p_2 = T_1/T_2$) ou en mesurant le volume à pression fixe ($V_1/V_2 = T_1/T_2$).

Il propose même une échelle de température, mais qui prendra du temps à être acceptée. (On peut voir une version du thermomètre à volume constant à la Fig.3.5.1 de Reif ou ci-dessus à la figure (3.3). On peut aussi imaginer un thermomètre à pression constante. La valeur d'une résistance à pression constante peut aussi servir de thermomètre!) Basé sur ses études des gaz, Amontons a aussi proposé l'existence d'une température minimale. La première échelle de température à être effectivement utilisée est celle de Fahrenheit qui propose, dans les années 1720, de définir la température d'un certain mélange de chlorure d'ammonium et d'eau comme $0^{\circ}F$ et la température d'un cheval comme $96^{\circ}F$ (ce qui permet d'avoir 12 divisions entre $0^{\circ}F$ et $96^{\circ}F$)¹⁴ C'est à Fahrenheit que nous devons le thermomètre au mercure. Il a proposé cette substance pour des raisons de reproductibilité. L'échelle centigrade est venue en 1742. Un suédois, Celsius, proposa l'inverse de l'échelle que nous connaissons maintenant. Sur son échelle, l'eau à la pression normale gelait à $100^{\circ}C$ et bouillait à $0^{\circ}C$ (Non, il n'y a pas d'erreur de frappe. La convention était contraire à celle que nous utilisons). Nous reviendrons sur ces échelles au chapitre suivant.

3.2.8 Résumé des propriétés de la température absolue.¹⁵

Rappelons encore la définition de la température absolue Éq.(3.21)

$$\beta(E, N, V \dots) \equiv \frac{1}{k_B T(E, N, V \dots)} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N, V \dots)}{\partial E} \right)_{N, V, \dots} \quad (3.52)$$

Notez que toutes les variables mécaniques (quantités conservées, contraintes, champs) sont gardées constantes dans cette dérivée. On suppose que c'est le cas pour toutes les autres dérivées ci-

14. https://fr.wikipedia.org/wiki/Degr%C3%A9_Fahrenheit

15. Reif, Sec. 3.5

dessous. Autrement dit, les résultats reliés ici aux dérivées ne s'appliquent que pour des échanges thermiques où aucun travail mécanique n'est fait, en accord avec le titre de cette section.

Au chapitre deux, nous avons donné des arguments pour justifier le fait que dans un système macroscopique, le nombre d'états accessibles augmente indéfiniment avec l'énergie. Il n'y a que très peu d'exceptions à cette règle. Ceci est discuté dans la remarque à la fin de cette sous-section. Mathématiquement, cette augmentation du nombre d'états accessibles avec l'énergie se traduit par $\partial \ln \Omega(E) / \partial E > 0$ et donc,

$$1. \beta > 0 \text{ et } T > 0$$

Nous avons aussi au chapitre deux donné des arguments indiquant que $\ln \Omega(E) \sim f \ln E$, ce qui se traduit par

$$2. \beta \simeq \frac{f}{E} \text{ ou } k_B T \simeq \frac{E}{f} \equiv \epsilon$$

Ici ϵ est l'énergie par degré de liberté. Ce résultat n'est que qualitatif et donne de la température l'interprétation physique qu'elle représente l'énergie moyenne par degré de liberté, comme nous l'avions mentionné plus haut. Le nombre de degrés de libertés ici ne coïncide pas avec le nombre de degrés de liberté en mécanique classique. Nous avons déjà discuté du fait qu'il représente un nombre efficace de degrés de liberté. Il n'est que *proportionnel* au nombre de degrés de liberté tel qu'on l'entend normalement.

On déduit ensuite une propriété très importante puisqu'elle est reliée à la stabilité du système comme nous le verrons plus loin.

$$3. \left(\frac{\partial T(E)}{\partial E} \right)_{N,V,\dots} > 0$$

C'est un résultat qui correspond à notre intuition. En l'absence de travail, le changement d'énergie interne vient de l'échange de chaleur, $dQ = dE$. Donc la température augmente si $dQ > 0$ et elle diminue si $dQ < 0$. Cette propriété est très générale puisqu'elle est une conséquence du fait que l'entropie combinée des deux systèmes A et A' à l'équilibre est maximale. Mathématiquement, le fait que l'entropie soit maximum à l'équilibre veut dire que la dérivée première s'annule et que la dérivée seconde est négative, c'est-à-dire,

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial^2 E} + \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial^2 E} < 0 \quad (3.53)$$

On peut toujours choisir le système A' suffisamment gros pour que le deuxième terme soit négligeable. En effet, on sait depuis notre analyse de la dépendance en puissance de f faite au chapitre 2, Éq.(2.39) que $\partial^2 \ln \Omega(E) / \partial^2 E$ est inversement proportionnel au nombre de degrés de liberté. Si le nombre de degrés de liberté du système A' est beaucoup plus grand que celui du système A , le résultat ci-dessus sur le maximum d'entropie peut s'écrire

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} < 0 \quad (3.54)$$

ce implique pour la dérivée de la température

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial E} = -\frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} = -\frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} > 0 \quad (3.55)$$

3. Lois de la thermodynamique

Remarque 3.14. On peut reprendre un peu plus en détail l'argument qui nous permet de négliger $\partial^2 \ln \Omega(E) / \partial^2 E$ si un des deux systèmes est beaucoup plus gros que l'autre :

$$\boxed{\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial^2 E} \sim \frac{\partial \beta}{\partial E} \sim -\frac{f}{\bar{E}^2} \sim -\frac{\beta}{\bar{E}}} \quad (3.56)$$

Sachant que l'énergie d'un système est proportionnelle au nombre de degrés de liberté alors que à l'équilibre $\beta = \beta'$

$$\left| \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial^2 E} \right| \sim \frac{\bar{E}}{\bar{E}'} \sim \frac{f}{f'} \ll 1 \quad (3.57)$$

C.Q.E.D.

Remarque 3.15. L'estimé

$$\frac{\partial T}{\partial E} \sim \frac{1}{k_B f} \quad (3.58)$$

qu'on peut facilement obtenir de la propriété numéro deux, nous dit le résultat physiquement très raisonnable suivant. Le changement de température pour un changement d'énergie donnée est d'autant plus petit que le système est gros, c'est à dire qu'il y a un grand nombre de degrés de liberté.

Remarque 3.16. L'estimé Éq.(3.56) pour la dérivée seconde de $\ln \Omega(E)$ sera utilisé encore à deux reprises ci-dessous : Il servira à définir un réservoir de chaleur, ce que nous avons déjà fait sans le dire, et le fait que $\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial^2 E} < 0$ sera utilisé comme propriété fondamentale de l'entropie (elle est concave).

Finalement, la quatrième propriété

4. La chaleur (énergie interne) passe toujours du corps ayant la température absolue la plus élevée à celui ayant la température absolue la plus basse des deux.

Preuve : Considérons nos deux fameux systèmes A et A' et supposons que leurs températures initiales ne soient que très peu différentes. Mettons-les en contact thermique. Nous savons que l'entropie doit augmenter, ceci étant une conséquence de l'augmentation du nombre d'états accessibles, tel que discuté précédemment. Écrit en fonction du nombre d'états accessibles, l'équation (3.51) décrivant cette augmentation d'entropie prend la forme

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}_i} (\bar{E}_f - \bar{E}_i) + \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right|_{\bar{E}'_i} (\bar{E}'_f - \bar{E}'_i) > 0. \quad (3.59)$$

Supposons que A soit le corps qui absorbe de la chaleur. Alors on a $Q = (\bar{E}_f - \bar{E}_i) > 0$ et à l'inverse $Q' = (\bar{E}'_f - \bar{E}'_i) = -Q < 0$. Utilisant la définition de température absolue et ce dernier résultat, l'équation précédente devient

$$(\beta_i - \beta'_i) Q > 0 \quad (3.60)$$

et conséquemment,

$$\beta_i - \beta'_i > 0 \quad (3.61)$$

$$T_i < T'_i \quad (3.62)$$

c'est-à-dire que le corps qui absorbe la chaleur A a nécessairement une température absolue plus petite que le corps qui perd de la chaleur A' . (Cette preuve n'est valable que si le transfert de chaleur est infinitésimal mais on peut généraliser aux échanges de chaleur finis comme nous verrons plus loin.) C.Q.F.D.

Définition 3.3. Supposons qu'on mette deux corps en contact thermique. Définissons comme *chaud* celui qui perd de l'énergie au profit de l'autre qu'on appelle alors *froid*. (Cette définition de chaud et de froid a l'avantage de ne pas faire appel à la notion de température absolue que nous ne savons pas encore très bien mesurer).

La propriété que nous venons de prouver, combinée à cette dernière définition, nous dit que si on met deux corps en contact pour décider lequel est chaud et lequel est froid, (ce qui revient à mesurer de quel côté va l'énergie) on pourra constater par la suite que la température absolue du corps chaud est toujours plus élevée que celle du corps froid.

Remarque 3.17. On se souvient que la condition $\partial T / \partial E > 0$ était une conséquence du fait que l'entropie correspondant à l'état le plus probable est maximale. Intuitivement, $\partial T / \partial E > 0$ est une condition de stabilité car si le corps froid absorbe de l'énergie, ($\Delta E > 0$) il faut que sa température augmente pour qu'il puisse finalement atteindre la température du corps chaud et ainsi devenir à l'équilibre avec celui-ci. Dans le cas contraire, le corps froid diminuerait de température en absorbant de l'énergie et l'équilibre ne serait jamais atteint.

Remarque 3.18. Le résultat $\ln \Omega(E) \sim f \ln E$ n'est valable que pour les systèmes dont l'énergie n'a pas de borne supérieure. Dans le cas de systèmes de spins, une fois tous les spins orientés dans la direction défavorable par rapport au champ magnétique l'énergie ne peut être plus grande. Ceci a comme conséquence qu'il est possible que $\ln \Omega(E)$ ait un maximum. De l'autre côté du maximum, on a que $\partial \ln \Omega(E) / \partial E < 0$ correspondant à des températures absolues négatives. Ceci a toutes sortes de conséquences intéressantes qui contredisent plusieurs des propriétés trouvées ci-haut. Cette situation de température négative ne peut être réalisée en pratique que temporairement en mettant le système de spins hors d'équilibre. Dans les lasers aussi, en situation d'inversion de population, il est parfois intéressant d'utiliser le concept de température négative.

Remarque 3.19. L'entropie et la température sont des propriétés «émergentes». En d'autres mots, ces propriétés existent pour les systèmes macroscopiques seulement, mais elles existent indépendamment des détails microscopiques du système. Les détails microscopiques permettent de calculer ces quantités, mais l'existence de ces concepts est un résultat très général obtenu par des considérations statistiques dans la limite où le nombre de degrés de liberté f tend vers l'infini. Qu'on ait à faire à un supraconducteur en contact avec un aimant ou à un gaz en contact avec un liquide, la température absolue, calculée à partir du nombre de degrés de liberté accessibles, pourra nous dire si deux systèmes échangeront de l'énergie interne sous forme de chaleur lorsque mis en contact thermique, et dans quel sens ira l'énergie.

3.2.9 Un réservoir de chaleur est tellement grand par rapport au système d'intérêt avec lequel il est en contact que lors d'un contact thermique, $\Delta S' = Q'/T'$ ¹⁶

Dans la sous-section précédente, en prouvant la propriété numéro trois, $\partial T/\partial E > 0$, nous avons utilisé un artifice consistant à supposer que le système A' était tellement gros que

$$\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)} - E)/\partial^2 E \quad \text{était négligeable devant} \quad \partial^2 \ln \Omega(E)/\partial^2 E.$$

Non seulement ce genre de situation se rencontre-t-il très fréquemment en pratique, en plus il est conceptuellement très utile pour déduire une grande quantité de résultats. On appelle A' un *réservoir de chaleur* pour A . Évidemment, le concept de réservoir de chaleur est relatif. Une tasse de café est un réservoir de chaleur pour le carré de sucre qui tombe dedans mais c'est la pièce qui est un réservoir de chaleur pour la tasse de café.

Le changement d'entropie d'un réservoir de chaleur lors d'une interaction thermique est facile à calculer. En effet, pour un réservoir de chaleur, l'énergie qu'il peut absorber sous forme de chaleur du système A ne peut être plus grande que l'énergie totale \bar{E} de ce système, qui est par hypothèse très petite par rapport à \bar{E}' . Donc on peut faire l'approximation

$$\ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E') \simeq \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} Q' + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E')}{\partial E'^2} Q'^2 + \dots \quad (3.63)$$

Nous avons déjà estimé la dépendance en puissances du nombre de degrés de liberté de $\ln \Omega'(E')$ et de ses dérivées. Plus spécifiquement, à la section 2.1.8 nous avons vu que $\ln \Omega'(E') \sim \mathcal{O}(f')$, $\partial \ln \Omega'(E')/\partial E' \sim \mathcal{O}(1)$ et $\partial^2 \ln \Omega'(E')/\partial E'^2 \sim \mathcal{O}(1/f')$. Comme Q' est au plus égal à l'énergie totale du système en contact avec le réservoir de chaleur, nous avons que $Q' \sim \mathcal{O}(f)$. Donc, le rapport entre le deuxième et le premier terme du développement limité (développement de Taylor) satisfait l'inégalité

$$\frac{\frac{\partial^2 \ln \Omega'(E')}{\partial E'^2} Q'^2}{\frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} Q'} \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{f'} f^2\right) \sim \mathcal{O}\left(\frac{f}{f'}\right) \ll 1 \quad (3.64)$$

La dernière inégalité vient de notre hypothèse sur la taille respective des systèmes. Nous pouvons donc nous restreindre au premier terme du développement de Taylor

$$k_B [\ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E')] \simeq k_B \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} Q' \quad (3.65)$$

qui, en fonction du changement d'entropie, s'écrit

$$\boxed{\Delta S' = \frac{Q'}{T'}} \quad ; \quad \text{pour un réservoir de chaleur} \quad (3.66)$$

puisque $(k_B T)^{-1} = \partial \ln \Omega'(E')/\partial E'$.

Pour un système quelconque, lorsque une quantité infinitésimale de chaleur est absorbée d'un autre système presque à la même température le résultat analogue est valable et on peut calculer l'augmentation d'entropie de la façon suivante

$$\boxed{dS = \frac{dQ}{T}} \quad (3.67)$$

16. Reif, Sec. 3,5

Cette fois-ci dS est une différentielle exacte puisque l'entropie est une fonction d'état.

Remarque 3.20. Ce dernier résultat Éq.(3.67) n'est pas surprenant étant donné ce que nous avons trouvé auparavant à l'Éq.(3.27) en utilisant nos définitions de température et d'entropie, soit $1/T = (\partial S / \partial E)$. En effet, dans cette dernière expression dE faisait référence à de l'énergie échangée dans une interaction thermique donc à de la chaleur $1/T = (\partial S / \partial Q) \implies dS = dQ/T$.

3.2.10 La distribution de probabilité pour les variables macroscopiques est d'autant plus étroite, relativement à la moyenne, que le système est grand ¹⁷

Retournons à notre système $A + A'$ en équilibre. Nous voulons vérifier que la distribution de probabilité pour que le système A soit dans l'état macroscopique d'énergie E est une fonction ayant un maximum très prononcé près de \tilde{E} . Cette probabilité est donnée par

$$P(E) = \exp[\ln(\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)) - \ln\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})]. \quad (3.68)$$

Comme nous l'avons fait pour trouver la gaussienne, faisons un développement de l'argument de l'exponentielle autour du maximum.

$$P(E) = C \exp \left[\left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial (E^{(0)} - E)} \right) (E - \tilde{E}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} + \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial E^2} \right) (E - \tilde{E})^2 + \dots \right] \quad (3.69)$$

Remarque 3.21. Il est préférable de développer $\ln(\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E))$ autour du maximum plutôt que de développer directement $\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)$ pour la raison habituelle : On sait depuis le chapitre deux que $\Omega(\tilde{E}) \propto \tilde{E}^f$ où f est le nombre de degrés de liberté. Donc, $\Omega(\tilde{E} + \delta E)$ ne peut pas être développé en puissances de δE parce que $(\tilde{E} + \delta E)^f \cong \tilde{E}^f + f\tilde{E}^{f-1}\delta E + \dots \cong \tilde{E}^f \left(1 + f\frac{\delta E}{\tilde{E}} + \dots\right)$ ne converge que pour $\delta E/\tilde{E} \ll 1/f$ ce qui est ridiculement petit. Par contre, le développement du logarithme $\ln \Omega(\tilde{E} + \delta E) \propto f \ln(\tilde{E} + \delta E)$ converge pour $\delta E/\tilde{E} \ll 1$ ce qui est beaucoup plus raisonnable et aussi cohérent avec le fait que l'approximation gaussienne prédit que de toute façon les fluctuations ne dépassent pas beaucoup $\delta E/\tilde{E} \sim 1/\sqrt{f}$.

À l'équilibre, $T = T'$ et la dérivée première s'annule ($\partial \ln \Omega(E) / \partial E = 1/k_B T$). L'expression pour la distribution de probabilité Éq.(3.69) s'écrit alors

$$P(E) \simeq P(\tilde{E}) \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{(E - \tilde{E})^2}{\sigma^2} \right) \quad (3.70)$$

Il s'agit d'une gaussienne ayant comme valeur de la variance

$$\sigma^2 = \left(-\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} - \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial E^2} \right)^{-1} \quad (3.71)$$

17. Reif, Sec. 3.7

3. Lois de la thermodynamique

Rappelons que $\partial^2 \ln \Omega(E) / \partial E^2$ est négatif puisque nous avons un maximum. L'estimé pour

$$\partial^2 \ln \Omega(E) / \partial E^2 \sim \mathcal{O}(1/f),$$

obtenu au chapitre précédent, section 2.1.8 nous permet d'obtenir, pour des systèmes de taille comparable¹⁸

$$\sigma^2 \sim \left(\frac{1}{f} + \frac{1}{f'} \right)^{-1} \sim \mathcal{O}(f) \quad (3.72)$$

L'énergie est proportionnelle au nombre de degrés de liberté et la variance aussi. Ceci nous donne le résultat que nous avons utilisé dès le début de cette section

$$\frac{(E - \bar{E})^2}{\bar{E}^2} \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{f}\right) \quad (3.73)$$

Nous en concluons que la distribution de probabilité est très étroite. En fait, ceci n'est qu'une autre manifestation du théorème de la limite centrale. Rappelons-nous que $\ln \Omega(E) \propto f \ln E$ vient fondamentalement d'une hypothèse d'indépendance statistique.

Remarque 3.22. *Les arguments qui permettent de négliger les dérivées d'ordre supérieur à la seconde dans le développement sont les mêmes que ceux utilisés dans la dérivation du résultat pour la gaussienne. En effet, le terme d'ordre suivant est donné par des termes du type*

$$\left| \frac{\partial^3 \ln \Omega(E)}{\partial E^3} (E - \tilde{E})^3 \right| \quad (3.74)$$

Lorsque l'énergie a atteint un écart type, le terme de deuxième ordre prend la valeur $-1/2$ et

$$E - \tilde{E} \sim \frac{\tilde{E}}{\sqrt{f}} \quad (3.75)$$

alors que celui que nous cherchons à estimer est d'ordre

$$\left| \frac{\partial^3 \ln \Omega(E)}{\partial E^3} \left(\frac{\tilde{E}}{\sqrt{f}} \right)^3 \right| \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{f^2} \frac{\tilde{E}^3}{f^{3/2}} \right) \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{f}} \right) \ll \frac{1}{2} \quad (3.76)$$

où nous avons estimé $\partial^3 \ln \Omega(E) / \partial E^3 \sim \mathcal{O}(1/f^2)$ en suivant le raisonnement de la section 2.1.8.

Remarque 3.23. *Notons en terminant que nous avons une expression explicite pour la largeur de la distribution de probabilité, soit l'Éq.(3.71). C'est Einstein qui a dérivé ce résultat en premier. Comme d'habitude il travaillait plutôt avec l'entropie, ce qui veut dire que pour lui le résultat Éq.(3.71) s'écrivait plutôt de la façon suivante*

$$\frac{1}{\sigma^2} = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{E}^2} [S(\tilde{E}) + S'(E^{(0)} - \tilde{E})]. \quad (3.77)$$

En supposant qu'un des deux systèmes soit un réservoir, disons le système prime, on peut négliger la dérivée seconde correspondante en se basant sur les arguments d'échelle habituels pour la dépendance en f . On obtient alors

$$\frac{1}{\sigma^2} = -\frac{\partial \beta(\tilde{E})}{\partial \tilde{E}} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial \tilde{E}}.$$

18. Lorsque les deux systèmes sont de taille très différente, c'est le nombre de degrés de liberté du système le plus petit qui entre dans $\mathcal{O}(f)$.

La dérivée de l'énergie par rapport à la température $\partial \widetilde{E} / \partial T$ s'appelle la capacité calorifique. Nous en reparlerons au chapitre quatre. Par ce résultat, Einstein se trouvait à relier une quantité statistique, les fluctuations, à une quantité mesurable par des mesures thermodynamiques, soit la chaleur spécifique. Du jamais vu.

Remarque 3.24. À partir du chapitre 6, nous serons amenés à considérer les systèmes en contact avec un réservoir de chaleur. La taille de ce réservoir n'aura pas d'importance, seule sa température comptera. Un autre ensemble que l'ensemble microcanonique deviendra plus commode à utiliser.

3.3 Interactions quelconques et équilibre général

Maintenant que nous comprenons bien les conditions d'équilibre entre deux systèmes qui peuvent échanger de l'énergie, nous pouvons discuter le cas plus général où d'autres quantités peuvent fluctuer. On peut penser à un piston séparant deux gaz dont la position s'ajustera pour atteindre l'équilibre à la fois thermique et mécanique. Cette situation est illustrée à la Fig.(3.4) où nous avons indiqué les volumes des systèmes A et A' que nous laisserons fluctuer. On considère que l'équilibre thermique a déjà été atteint et que le piston est isolé thermiquement. Il ne reste que l'équilibre mécanique à atteindre et on suppose qu'on est près de cet équilibre.



FIGURE 3.4

Contact mécanique et thermique entre les systèmes A et A' . Le volume et l'énergie de chacun des deux systèmes peut fluctuer bien que l'énergie $E^{(0)}$ et le volume total $V^{(0)}$ soient fixes.

On peut aussi considérer des cas où une paroi perméable laisse passer des particules d'un système à l'autre. Ces différentes conditions physiques seront toujours considérées dans ce qui suit dans le contexte de l'ensemble microcanonique. En d'autres mots, on regarde la distribution de probabilité pour l'énergie, la position du piston, le nombre de particules, peu importe, pour deux systèmes formant ensemble un système microcanonique. Nous serons plus tard amenés à nous concentrer sur un seul de ces deux systèmes, en prenant l'autre comme tellement grand qu'il forme un réservoir. Selon le type d'échanges (énergie, nombre de particules...) permis entre le système et le réservoir nous aurons des situations physiques différentes décrites par de nouveaux ensembles. Mais c'est là le sujet des chapitres subséquents. Pour l'instant, le présent chapitre se terminera par les lois de la thermodynamique et par des exemples simples de calculs de physique statistique permettant de calculer des quantités thermodynamiques.

3.3.1 Lorsqu'on modifie un paramètre externe x_α à énergie interne constante, le changement du nombre d'états microscopiques accessibles est relié à la force généralisée¹⁹

Tout comme nous avons eu à calculer $\partial \ln \Omega(E) / \partial E$ pour trouver les conditions d'équilibre thermique, il est clair que nous aurons à calculer $\partial \ln \Omega(E, x) / \partial x$ lorsqu'on permet à un paramètre x , comme la position du piston, de changer pour atteindre l'équilibre mécanique. Nous allons prouver que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial x_\alpha} \right)_E = \frac{1}{k_B T} \bar{X}_\alpha = \beta \bar{X}_\alpha \quad (3.78)$$

où la force généralisée a été définie au chapitre deux

$$\bar{X}_\alpha = - \left(\frac{\partial E}{\partial x_\alpha} \right)_{\ln \Omega}. \quad (3.79)$$

Remarque 3.25. Le changement d'énergie interne à paramètres externes fixes est provoqué par un échange thermique. On voit ici que le changement d'énergie interne à entropie fixe est relié au travail. À entropie fixe, la probabilité d'occupation des états microscopiques ne change pas. Ce sont les niveaux d'énergie eux-mêmes qui sont modifiés.

Le résultat que nous voulons prouver ressemble superficiellement à une application triviale de la règle d'enchaînement pour la dérivée

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x_\alpha} \quad (3.80)$$

mais en fait *ce n'est pas le cas*. D'abord, il faut remarquer la différence de signe entre l'expression que nous venons d'écrire et celle que nous voulons prouver. De plus, il faut se souvenir que nous considérons des dérivées partielles, donc en principe nous ne pouvons pas dériver par rapport à E puisque la dérivée partielle par rapport à x_α veut dire que nous gardons E constant.

Remarque 3.26. Nous allons donner deux preuves ci-dessous mais une troisième preuve existe qui est encore plus simple lorsqu'on utilise le résultat Éq.(5.24) du chapitre 5 sur les fonctions de deux variables. Vous n'avez pas besoin de regarder ce chapitre, le résultat se dérive facilement. Voici donc cette troisième preuve. On sait pour une fonction de deux variables que

$$d \ln \Omega(E, x_\alpha) = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial E} \right)_{x_\alpha} dE + \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial x_\alpha} \right)_E dx_\alpha. \quad (3.81)$$

De là on peut trouver comment E et x_α doivent varier pour que $\ln \Omega(E, x_\alpha)$ (l'entropie) ne change pas, ce qui correspond à la situation où le piston est isolé thermiquement :

$$0 = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial E} \right)_{x_\alpha} dE + \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial x_\alpha} \right)_E dx_\alpha \quad (3.82)$$

ce qui donne le rapport entre dE et dx_α à $\ln \Omega(E, x_\alpha)$ fixe. De là, on trouve

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial x_\alpha} \right)_E = - \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial E} \right)_{x_\alpha} \left(\frac{\partial E}{\partial x_\alpha} \right)_{\ln \Omega}. \quad (3.83)$$

19. Reif, Sec. 3.8

On emploie ensuite $\left(\frac{\partial E}{\partial x_a}\right)_{\ln \Omega} = \left(\frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_a}\right)_{\ln \Omega} = \left(\frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_a}\right)_{\ln \Omega}$. Cette dernière égalité entre la dérivée de la valeur moyenne et la valeur moyenne de la dérivée n'est valable ici que parce que la distribution de probabilité, i.e. $\ln \Omega$, est gardée constante. Dans le cas particulier où x_a est le volume V , on a $\left(-\frac{\partial \bar{E}_r}{\partial V}\right)_{\ln \Omega} = p$ et l'équation ci-dessus donne

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V}\right)_E = \beta p \quad (3.84)$$

où p est la pression.

Voici d'autres preuves de ce résultat. Reif procède de façon différente de ce qui va suivre. Cela vous donne un autre point de chute s'il y a des coins obscurs dans ce qui suit. Nous allons travailler avec le nombre d'états accessibles $\Omega(E, x)$ en écrivant un seul paramètre externe x mais, bien entendu, il peut y en avoir plusieurs. Voici donc deux autres preuves de notre résultat Éq.(3.78). La première n'est vraiment qu'un argument de plausibilité. La deuxième preuve est une vraie preuve, mais elle est mathématiquement un peu lourde.

Preuve numéro 1 (heuristique) :

On note tout d'abord que si $\Omega(E, x)$ dépend de x , c'est parce que l'énergie E_r de chaque état microscopique dépend de x , i.e. $E_r(x)$. Le nombre d'états compris entre E et $E + \delta E$ changera avec x parce que certains niveaux d'énergie entreront dans l'intervalle permis, mais aussi parce que d'autres niveaux sortiront. Ceci est illustré à la figure (3.5)

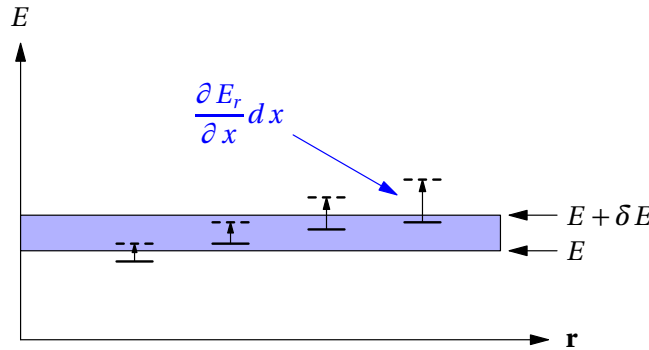


FIGURE 3.5

Changement de la densité d'états sous l'influence d'un changement de contrainte. Notez que r numérote les états microscopiques, pas la distance.

Chaque niveau d'énergie microscopique, qu'on note par un indice r , change d'une quantité $(\partial E_r / \partial x) dx$ sous l'influence du changement de la contrainte externe x . On voit en pointillé la nouvelle position en énergie de chaque niveau d'énergie et la position originale en trait plein. Il y a deux effets qui contribuent au changement du nombre de niveaux d'énergie dans l'intervalle δE . L'effet le plus apparent à la figure est celui qui fait que si $(\partial E_r / \partial x) dx$ est plus grand près de $E + \delta E$ que près de E , alors il y aura plus de niveaux d'énergie qui sortiront de l'intervalle permis qu'il n'y en aura qui entreront. Le plus gros effet cependant vient du fait que la densité d'états augmente avec l'énergie, donc il y a beaucoup plus d'états près de $E + \delta E$ qu'il y en a près de E . Même si $(\partial E_r / \partial x) dx$ est constant dans l'intervalle d'énergie, pour $(\partial E_r / \partial x) dx > 0$ il y aura plus d'états qui sortiront de l'intervalle qu'il y en a qui entreront. Ces considérations veulent dire deux choses pour $d\Omega$: Il sera

3. Lois de la thermodynamique

négatif si $(\partial E_r / \partial x) dx$ est positif et il sera d'autant plus grand en valeur absolue que $\partial \Omega / \partial E$ est grand. Mathématiquement, on écrit donc,

$$d\Omega \simeq -\frac{\partial \Omega}{\partial E} \left[\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}} dx \right] \quad (3.85)$$

la quantité entre parenthèses carrées étant le changement d'énergie des niveaux microscopiques causé par dx . En se souvenant que la force généralisée moyenne \bar{X} est définie par

$$\bar{X} = -\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}} \quad (3.86)$$

le résultat précédent s'écrit

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \bar{X} \quad (3.87)$$

ou, en divisant par Ω des deux côtés,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X} = \beta \bar{X} \quad (3.88)$$

l'Éq.(3.78) que nous voulions prouver.

Preuve numéro 2 (mathématique)*

La preuve qui suit est simplement la même chose que la preuve donnée au début de la section mais où on utilise une forme explicite pour Ω . On note une fois de plus que si $\Omega(E, x)$ dépend de x , c'est parce que l'énergie E_r de chaque état microscopique dépend de x , i.e. $E_r(x)$. Cela devient encore plus évident lorsqu'on écrit l'expression formelle suivante,

$$\Omega(E, x) \equiv \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_r \delta(E' - E_r(x)) = \sum_r \int_E^{E+\delta E} dE' \delta(E' - E_r(x)) \quad (3.89)$$

Pour comprendre ce qu'on veut dire par cette expression, il suffit de se souvenir de la définition d'une fonction delta. Vous avez rencontré cette fonction dans votre cours de complément de mathématiques de première année. À chaque fois qu'un état microscopique r a une énergie $E_r(x)$ comprise dans l'intervalle d'intégration $E \leq E' \leq E + \delta E$, l'intégrale sur la fonction delta donne une contribution égale à l'unité. La somme discrète est sur tous les états microscopiques et l'intégrale combinée à la fonction delta ne garde que les états microscopiques dont l'énergie est dans l'intervalle qui nous intéresse. Remarquez qu'on peut inverser l'ordre d'intégration et de sommation à volonté.

Il est intéressant de remarquer en passant qu'avec la notation ci-dessus, la valeur moyenne d'une quantité quelconque O_r dans l'ensemble microcanonique s'écrit

$$\overline{O_r} = \frac{\int_E^{E+\delta E} dE' \sum_r \delta(E' - E_r(x)) O_r}{\Omega(E, x)} = \frac{\int_E^{E+\delta E} dE' \sum_r \delta(E' - E_r(x)) O_r}{\int_E^{E+\delta E} dE' \sum_r \delta(E' - E_r(x))} \quad (3.90)$$

On peut maintenant prouver ce qui nous intéresse en utilisant des règles mathématiques simples

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \sum_r \int_E^{E+\delta E} dE' \delta(E' - E_r(x)) \quad (3.91)$$

$$= \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_r \frac{\partial}{\partial x} \delta(E' - E_r(x)) \quad (3.92)$$

$$= \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_r \frac{\partial}{\partial E'} \delta(E' - E_r(x)) \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) \quad (3.93)$$

La dernière opération, qui n'est que la règle pour dériver une fonction de fonction, illustre l'origine du signe négatif dont nous parlions plus haut. Ultimement nous retrouverons une dérivée par rapport à l'énergie parce que la seule dépendance en x de $\Omega(E, x)$ vient de la dépendance en x des énergies des états *microscopiques* et l'énergie de ceux-ci est directement reliée à l'énergie de l'état *macroscopique*. Pour continuer notre calcul, on remarque que puisque

$$\int_a^x dx' df(x')/dx' = f(x) - f(a)$$

alors

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} = - \sum_r [\delta(E + \delta E - E_r(x)) - \delta(E - E_r(x))] \frac{\partial E_r}{\partial x} \quad (3.94)$$

Par contre, en substituant $O_r \rightarrow -\partial E_r / \partial x$ dans la définition Éq.(3.90) de la moyenne ci-dessus on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left[\Omega(E, x) \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) \right]}{\partial E} &= \frac{\partial}{\partial E} \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_r \delta(E' - E_r(x)) \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) \\ &= \sum_r [\delta(E + \delta E - E_r(x)) - \delta(E - E_r(x))] \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (3.95)$$

car

$$\frac{d}{dx} \int_a^x dx' f(x') = f(x) \quad (3.96)$$

Donc,

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} = \frac{\partial \left[\Omega(E, x) \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) \right]}{\partial E} = \frac{\partial [\Omega(E, x) \bar{X}]}{\partial E} \quad (3.97)$$

$$= \frac{\partial [\Omega(E, x)]}{\partial E} \bar{X} + \Omega(E, x) \frac{\partial [\bar{X}]}{\partial E} \quad (3.98)$$

et en divisant par $\Omega(E, x)$ il reste

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x} = \frac{\partial [\ln \Omega(E, x)]}{\partial E} \bar{X} + \frac{\partial [\bar{X}]}{\partial E} \quad (3.99)$$

Utilisant nos ordres de grandeur habituels, le premier de ces termes est d'ordre $(f/E) \bar{X}$. Le second par contre est d'ordre \bar{X}/E puisque la force généralisée exercée par le système ne croît certainement pas plus rapidement qu'une puissance de l'énergie. On s'attendrait en fait à ce qu'elle soit proportionnelle à l'énergie. Le dernier terme de l'Éq.(3.99) étant f fois plus petit que le premier, il peut être négligé sans aucun remord de conscience! Utilisant la définition de β , nous avons donc prouvé le résultat encadré au début de cette discussion, Éq.(3.78). Dans notre première preuve, nous avons bien identifié l'origine physique des deux termes de l'Éq.(3.99) et nous n'avons gardé que le premier terme, plus important que le dernier qui vient de la dépendance en énergie de $(\partial E_r / \partial x)$.

3.3.2 À l'équilibre thermique et mécanique, la température et la pression s'égalisent²⁰

Retournons à notre vedette, le système $A^{(0)}$ fait de deux sous-systèmes A et A' mis en contact. Rappelons qu'en plus du contact thermique, il y a un contact mécanique transmis par un piston qui peut se déplacer. Une fois l'équilibre établi, tous les états microscopiques du système $A^{(0)}$ satisfaisant les contraintes sont équiprobables. La probabilité que le système A ait une énergie E et un volume V est alors donnée par

$$P(E, V) \propto \Omega(E, V) \Omega'(E^{(0)} - E, V^{(0)} - V). \quad (3.100)$$

L'état macroscopique le plus probable pour le système A se trouve en maximisant cette fonction ou son logarithme! Maximiser le logarithme c'est la même chose que de maximiser l'entropie. Pour que $\ln P(E, V)$ soit maximale, il faut que les dérivées premières par rapport à chacune des variables dont $\ln P(E, V)$ dépend soient égales à zéro. Donc,

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E', V')}{\partial E'} \right)_{V'} \quad (3.101)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E', V')}{\partial V'} \right)_{E'} \quad (3.102)$$

En utilisant la définition de la température ainsi que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V} \right)_E = \beta \left(-\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{\ln \Omega} \quad (3.103)$$

et la définition de pression comme force généralisée associée au volume

$$\bar{p} = -\frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (3.104)$$

les deux conditions correspondant à l'annulation des dérivées premières deviennent

$$\beta - \beta' = 0 \quad (3.105)$$

$$\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}' = 0 \quad (3.106)$$

ou

$$T = T' \quad (3.107)$$

$$\bar{p} = \bar{p}' \quad (3.108)$$

Ceci correspond bien à nos notions intuitives. Dans des systèmes à l'équilibre, les températures et les pressions sont égales. On peut remarquer que dans le cas où l'un des systèmes macroscopiques est un ressort par exemple, la relation $\bar{p} = -\partial E_r / \partial V$ correspond bien à notre intuition, $p = F/A = -(\partial E / \partial x) / A = -\partial E / \partial V$.

20. Reif, Sec. 3.9

Remarque 3.27. En suivant la même logique de calcul que dans les sections précédentes, ($dE = -dE'$, $dV = -dV'$) on peut aussi faire le calcul de la façon suivante

$$\begin{aligned} d \ln P(E, V) &= \frac{\partial}{\partial E} [\ln \Omega(E, V) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E, V^{(0)} - V)] dE \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial V} [\ln \Omega(E, V) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E, V^{(0)} - V)] dV \\ &= (\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV \end{aligned} \quad (3.109)$$

où nous avons utilisé la définition de β et de p comme ci-dessus. L'état le plus probable est un maximum, donc au premier ordre en dV et en dE la quantité $\ln P$ ne doit pas changer, ce qui veut dire que nous retrouvons les équations Éq.(3.105) et (3.106)

3.3.3 Lorsque des systèmes macroscopiques peuvent échanger des particules, le potentiel chimique $\mu = -\partial \ln \Omega(E, N) / \partial (\beta N)$ s'égalise

Supposons qu'un trou soit fait dans la paroi de nos deux systèmes de telle sorte que l'énergie et le nombre de particules dans chaque sous-système puisse changer bien que chaque volume demeure fixe.

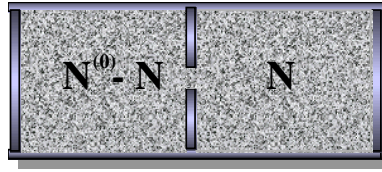


FIGURE 3.6

Interaction «chimique» entre deux systèmes. Les particules peuvent passer d'un système à l'autre mais le nombre total de particules est fixe.

Plutôt que de dériver par rapport au volume, comme dans la section précédente, il faudrait dériver par rapport au nombre de particules pour trouver l'état le plus probable. En d'autres mots, plutôt que les conditions de maximum Éqs.(3.101)(3.102) nous aurions

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E', N')}{\partial E'} \right)_{N'} \quad (3.110)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial N} \right)_E = \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E', N')}{\partial N'} \right)_{E'} \quad (3.111)$$

En utilisant le résultat général obtenu au début de cette section, la dérivée par rapport à N s'écrit

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial N} \right)_E = \beta \left(-\frac{\partial \bar{E}_r}{\partial N} \right)_{\ln \Omega} \quad (3.112)$$

Par définition,

$$\boxed{\mu \equiv \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial N}} \quad (3.113)$$

3. Lois de la thermodynamique

s'appelle le *potentiel chimique*. C'est le changement d'énergie associé à l'ajout d'une particule. C'est une quantité qui apparaît naturellement dans les réactions chimiques, mais pas seulement dans ce contexte.

Remarque 3.28. Bien que N soit une variable discrète, on peut la traiter comme une variable continue dans la limite d'un grand système.

La condition d'équilibre pour les systèmes pouvant échanger des particules et de l'énergie est donc

$$T = T' \quad (3.114)$$

$$\mu = \mu'. \quad (3.115)$$

Nous n'utiliserons le potentiel chimique abondamment qu'à la fin du cours, mais il est bon de le rencontrer immédiatement car il n'est finalement pas plus mystérieux que la pression! En fin de chapitre, nous l'utiliserons pour retrouver la distribution de Fermi-Dirac dont vous avez besoin dans le cours d'électronique.

3.3.4 Dans un processus quasi-statique infinitésimal, $d\bar{E} = \bar{d}Q - \bar{d}W$ avec $\bar{d}Q = T dS$ ²¹

Nous allons ici commencer à faire le lien plus direct entre les quantités statistiques et les quantités physiquement mesurables comme la chaleur et le travail. Pour ce faire, nous considérons deux systèmes A et A' qui ne changent que très peu lorsqu'ils sont mis en contact. Cela permet de supposer que le changement se fait suffisamment lentement pour que le processus soit quasi-statique. Cette limite quasi-statique est après tout la seule pour laquelle nous pouvons calculer le travail d'un point de vue microscopique! Supposons une seule contrainte macroscopique x_α , comme le volume. On peut généraliser facilement à un nombre quelconque de contraintes. Dans ce cas, le changement du nombre d'états accessibles dû à un changement d'énergie et de contraintes externes est donné par,

$$d \ln \Omega = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \bar{E}} \right)_{x_\alpha, N} d\bar{E} + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} \right)_{\bar{E}, N} dx_\alpha + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{\bar{E}, x_\alpha} dN. \quad (3.116)$$

En utilisant la définition de température ainsi que la relation Éq.(3.78) entre dérivée partielle par rapport à une variable externe et force généralisée l'équation précédente se réécrit

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} + \bar{X}_\alpha dx_\alpha - \mu dN) \quad (3.117)$$

Évidemment, une simple multiplication par k_B nous donne la valeur du changement d'entropie

$$dS = \frac{1}{T} \left(d\bar{E} + \sum_\alpha \bar{X}_\alpha dx_\alpha - \mu dN \right) \quad (3.118)$$

Pour simplifier la discussion, laissons maintenant tomber le cas où les systèmes peuvent s'échanger des particules. Dans ce cas, $dN = 0$. Nous savons que $\sum_\alpha \bar{X}_\alpha dx_\alpha$ est le travail fait par le système dans le processus quasi-statique, donc

$$T dS = d\bar{E} + \bar{d}W \quad (3.119)$$

21. Reif, Sec. 3.9, p.115

Or, nous savons de nos considérations précédentes sur la conservation de l'énergie que la chaleur absorbée par le système est égale à

$$\delta Q = d\bar{E} + \delta W \quad (3.120)$$

Les deux dernières équations nous redonnent un résultat trouvé dans le contexte de la discussion sur les réservoirs de chaleur

$$\delta Q = T dS \quad (3.121)$$

Pour un système *isolé thermiquement*, il n'y a pas de chaleur absorbée nous pouvons conclure que $dS = 0$, i.e.

Pour un système *isolé thermiquement* soumis à un processus quasi-statique, l'entropie est constante, donc le processus est réversible.

Il faut contraster ce résultat avec le cas plus général. Même si notre système $A^{(0)}$ est isolé du monde extérieur, lorsque A et A' sont mis en contact thermique, en général l'entropie du système $A^{(0)}$ augmente.

Remarque 3.29. On peut retrouver facilement les résultats ci-dessus d'une autre façon. Limitons-nous au volume comme paramètre externe. Comme $\ln \Omega$ est une fonction croissante de l'énergie, on peut en principe inverser la relation et écrire $E(\ln \Omega, V, N)$. En utilisant l'expression pour la différentielle d'une fonction de plusieurs variables, cela donne

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln \Omega} \right)_{V,N} d \ln \Omega + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\ln \Omega, N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\ln \Omega, V} dN \quad (3.122)$$

$$= k_B T d \ln \Omega - p dV + \mu dN \quad (3.123)$$

et en comparant, à N fixe, avec $dE = \delta Q - p dV$, on voit que $\delta Q = T dS$ où $S = k_B \ln \Omega$. Lorsqu'il n'y a pas d'échange d'énergie sous forme thermique, $\ln \Omega$ est une constante. On a alors pour les interactions mécaniques $p = -(\partial E / \partial V)_{\ln \Omega, N}$. Notez qu'on a aussi utilisé $\left(\frac{\partial E}{\partial \ln \Omega} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial E} \right)_{V,N} = 1$.

3.3.5 Résumé des propriétés générales de l'entropie²²

Nous en savons maintenant suffisamment sur l'entropie pour déduire les propriétés générales les plus importantes pour cette quantité. Tout d'abord, notons notre dernière découverte $\delta Q = T dS$. Même si la chaleur n'est pas une différentielle exacte, l'entropie l'est. Nous avons déjà noté cette propriété.

1. L'entropie est une fonction d'état. En d'autres mots, elle ne dépend que de l'état macroscopique, pas de la façon dont cet état a été atteint (contrairement à la chaleur).

Remarque 3.30. * Mathématiquement, $1/T$ est un «facteur intégrant» pour la différentielle inexacte δQ .

22. Reif, Sec. 3.10

3. Lois de la thermodynamique

On peut calculer la *différence* d'entropie entre deux états macroscopiques i et f de la façon suivante

$$S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} \Big|_{(eq)} \quad (3.124)$$

où l'indice (eq) nous rappelle que la formule utilisée n'est bonne que si le processus est quasi-statique. Une autre façon de dire ce résultat est que

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} \Big|_{(eq)} \text{ est indépendant du processus quasi-statique utilisé} \quad (3.125)$$

en autant que les états initiaux et finaux soient identiques. Évidemment, l'intégrale $\int_i^f dQ$ elle, dépend du processus quasi-statique utilisé pour aller de i à f .

Exemple 3.8

Pour faire le calcul de $\int_i^f dQ/T|_{(eq)}$ en pratique dans un gaz, on suppose qu'on connaît $p(T, V)$ en fonction de V et T ainsi que l'énergie $E(T, V)$. Donc, si connaît la trajectoire suivie dans le plan p, V pour aller d'un état à l'autre, on peut calculer le changement d'entropie de la façon suivante. Pour T, V donnés, on connaît la pression. Pour un changement infinitésimal dV on peut calculer le travail fait par le système $p dV$ et donc en utilisant ce qu'on sait sur l'énergie du système en fonction de V, T en déduire la chaleur absorbée $dQ = dE + p dV$ et donc calculer le changement d'entropie $dS = dQ/T$. Nous verrons au chapitre suivant comment faire explicitement ce genre de calculs.

2. L'entropie peut être calculée de façon absolue par la formule

$$S = k_B \ln \Omega.$$

Il faut contraster cet état de chose avec ce que la mécanique classique aurait prédit. En effet, en mécanique classique nous pouvons calculer les différences d'entropie en suivant la méthode que nous venons de décrire. Cependant, le nombre d'états accessibles est mal défini car il faut connaître la valeur de la constante de Planck pour enlever les ambiguïtés sur la façon de diviser l'espace de phase en cellules qu'on peut compter. Cette ambiguïté n'apparaît pas du tout en mécanique quantique.

Cette formule de Boltzmann reliant entropie et nombre d'états accessibles, plus la constatation que lorsqu'une contrainte est relâchée dans un système isolé le nombre d'états accessibles augmente, nous amène à la conclusion que

3. Lorsqu'un système isolé change d'un état macroscopique à un autre suite au relâchement d'une contrainte, l'entropie augmente.

$$\Delta S \geq 0. \quad (3.126)$$

Remarque 3.31. On se souvient que cette augmentation de l'entropie est une autre façon de parler d'augmentation du nombre d'états accessibles lors de l'enlèvement d'une contrainte. Une façon imagée de parler de l'augmentation du nombre d'états accessibles est de dire que le désordre augmente. «Tendance à l'augmentation de l'entropie» et «tendance vers un désordre maximum»

sont souvent pris comme synonymes. Aussi, la relation $dS = \delta Q/T$, valable dans le cas quasi-statique, montre que le changement d'entropie est relié à l'échange d'énergie sous forme désordonnée, i.e. sous forme de chaleur.

4. L'entropie de deux systèmes macroscopiques combinés est additive. Nous avons déjà amplement discuté cette propriété à l'Éq.(3.42). Un cas particulier de cet énoncé est évidemment que

$$\lambda S(E, N, V) = S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) \quad (3.127)$$

Pour comprendre cette dernière équation, pensez au cas particulier où on considère un système formé de deux copies d'un seul système. Il est deux fois plus gros, ($\lambda = 2$) c'est-à-dire que le nombre de particules, l'énergie, le volume sont deux fois plus gros. L'entropie est alors deux fois plus grande.

Remarque 3.32. En mathématiques on dit que l'entropie est une fonction homogène.

Nous arrivons finalement à une dernière propriété de l'entropie. Prenons le cas où $E^{(0)}, V^{(0)}, N^{(0)}$ sont des valeurs données des paramètres macroscopiques du système $A^{(0)}$ et E est la valeur de l'énergie du sous-système A .

- 5a. L'entropie $S^{(0)}(E^{(0)}, E, V^{(0)}, N^{(0)}, g, H)$ d'un système macroscopique *isolé* dont on laisse fluctuer un paramètre *macroscopique* mécanique, comme l'énergie E d'un sous-système, est maximale à l'équilibre en fonction de ce paramètre macroscopique. En d'autres mots, sa dérivée première s'annule et sa dérivée seconde est négative.

Ce dernier énoncé sur la dérivée seconde est formulé mathématiquement en disant que l'entropie est une fonction *concave* de ce paramètre macroscopique.

Remarque 3.33. Il y a des définitions plus générales de concavité mais nous nous contenterons de prendre concavité et dérivée seconde négative comme synonymes.

Considérons l'énergie E du sous-système A lorsque A et A' sont en contact thermique et que l'ensemble est isolé thermiquement. L'équivalence entre état le plus probable et état d'équilibre ainsi que la relation entre entropie et probabilité nous dit que la valeur de l'énergie du système A à l'équilibre sera celle qui maximise l'entropie de l'état macroscopique où A a une énergie E et A' une énergie $E^{(0)} - E$. La condition que la dérivée première devait s'annuler

$$\frac{\partial S^{(0)}}{\partial E} = \frac{\partial (S + S')}{\partial E} = 0 \quad (3.128)$$

nous a donné que les températures des sous-systèmes A et A' devaient être identiques

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \bigg|_{E'=E^{(0)}-E} \quad (3.129)$$

Le fait que la probabilité soit maximale à l'équilibre et sa relation avec l'entropie nous montrent immédiatement que la dérivée seconde de l'entropie par rapport au paramètre macroscopique, ici l'énergie, doit être négative. En effet, cette condition sur la dérivée seconde

$$\frac{\partial^2 S^{(0)}}{\partial E^2} = \frac{\partial^2 (S + S')}{\partial E^2} < 0 \quad (3.130)$$

3. Lois de la thermodynamique

permet de démontrer que $\partial^2 S / \partial^2 E < 0$ pour chacun des deux sous-systèmes pris séparément. Nous avons prouvé ceci dans la section sur les propriétés de la température absolue en considérant le cas où un des deux systèmes, disons A' , est un réservoir de chaleur, ce qui implique que $\partial^2 S' / \partial^2 E$ est négligeable par rapport à $\partial^2 S / \partial^2 E$ dans l'inégalité (3.130) ci-dessus. (Rappel : $S \sim \mathcal{O}(f)$, $E \sim \mathcal{O}(f)$, donc $\partial^2 S / \partial^2 E \sim \mathcal{O}(1/f)$.),

Remarque 3.34. Ce résultat nous avait permis de prouver que $\partial T / \partial E \geq 0$. En effet,

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial \beta}{\partial E} \leq 0 \quad (3.131)$$

ce qui implique que

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial E} = -\frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \geq 0 \quad (3.132)$$

Remarque 3.35. La condition d'annulation de la dérivée première n'est vraie que pour les systèmes A et A' combinés lorsqu'on cherche la valeur la plus probable de la variable macroscopique E . Nous avons $\partial S^{(0)}(E^{(0)}, E, V^{(0)}, N^{(0)}, g, H) / \partial E = 0$. À l'équilibre l'entropie totale du système est égale à

$$S_{equ}^{(0)}(E^{(0)}, V^{(0)}, N^{(0)}, g, H) = S^{(A)}(\tilde{E}, \tilde{V}, \tilde{N}, g, H) + S^{(A')}(E^{(0)} - \tilde{E}, V^{(0)} - \tilde{V}, N^{(0)} - \tilde{N}, g, H) \quad (3.133)$$

qui obéit à

$$\frac{\partial S_{equ}^{(0)}(E^{(0)}, V^{(0)}, N^{(0)}, g, H)}{\partial E^{(0)}} = \frac{1}{k_B T}. \quad (3.134)$$

Cependant, la dérivée seconde, elle, est nécessairement négative pour chacun des sous-systèmes pris séparément.

En résumé, nous avons aussi la propriété suivante de l'entropie,

5b. L'entropie $S(E, V, N, g, H)$ est une fonction concave de ses paramètres macroscopiques mécaniques.

L'exemple que nous avons traité concernait la minimisation par rapport à l'énergie, mais il est clair que le même genre de raisonnement s'applique au volume, au nombre de particules, etc.

6. L'entropie tend vers une valeur finie indépendante des paramètres macroscopiques du système lorsque la température absolue tend vers zéro.

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = S_0. \quad (3.135)$$

Il s'agit là d'un résultat fondamental qui est une conséquence de la mécanique quantique. En effet, en mécanique quantique l'état fondamental d'un système est généralement unique. Il peut être dégénéré mais alors cette dégénérescence $\Omega_0(E_0)$ est de l'ordre du nombre de degrés de liberté $\Omega_0(E_0) \sim f$ du système. (Par exemple si le seul degré de liberté du fondamental est l'orientation de son spin, le spin total a au maximum une dégénérescence de l'ordre du nombre total de particules). Cette dégénérescence peut dépendre des paramètres extérieurs, mais généralement un changement de paramètres extérieurs change l'état fondamental en plus de changer sa dégénérescence jusqu'à ce qu'éventuellement nous n'ayons plus de paramètres extérieurs à notre disposition pour changer la dégénérescence de l'état fondamental.

Exemple 3.9

Pour un système ferromagnétique, où tous les spins pointent dans la même direction à $T = 0$, la dégénérescence est liée à l'orientation du spin total (résultant). En appliquant un champ magnétique on fixe la direction de ce spin et on lève complètement la dégénérescence. Il n'y a plus qu'un seul état, et ce quelle que soit la grandeur du champ magnétique appliqué.

Nous avons donc que l'entropie évaluée à l'énergie de l'état fondamental E_0 est bornée par

$$S_0(E_0) = k_B \ln \Omega_0(E_0) < k_B \ln f \quad (3.136)$$

Il faut se rappeler que lorsque l'énergie d'un système macroscopique est plus élevée que l'énergie de son fondamental, alors

$$S(E) \sim k_B f \ln E \quad (3.137)$$

Le contraste avec l'entropie du fondamental est frappant. On se rappelle que $\ln f$ et f ne sont pas comparables! En fait, pour calculer l'entropie du fondamental, il faut tenir compte très précisément de l'erreur liée à notre incertitude δE , erreur que nous laissons toujours tomber jusqu'à maintenant.

Les deux équations précédentes nous disent immédiatement que

$$\frac{1}{T} \Big|_{E_0} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} \Big|_{E_0} \rightarrow \infty, \quad (3.138)$$

en d'autres mots, que la température ne peut être que zéro lorsqu'on atteint l'énergie du fondamental. Ceci correspond bien à la notion intuitive de température que nous avons. En pratique, il y a tellement de différence entre $S_0(E_0) \sim 0$ et $S(E) \sim k_B f \ln E$ que ceci rend inaccessible le fondamental, ou de façon équivalente le zéro absolu. Nous verrons pourquoi lorsque nous essaierons de comprendre comment construire des réfrigérateurs. Le fait que $S_0(E_0)$ devienne indépendant des paramètres extérieurs n'est évidemment pas étranger au fait que le zéro absolu ne puisse pas être atteint.

3.4 Résultats fondamentaux : lois de la thermodynamique et relations statistiques.

Nous pouvons résumer le présent chapitre par deux types de relations. Le premier type de relations a été obtenu en utilisant que des propriétés très générales de la matière, comme l'existence d'un état fondamental et la définition d'état macroscopique en fonction de plusieurs états microscopiques. Notre hypothèse statistique a permis de formuler des conditions d'équilibre et de définir les propriétés émergentes S, T, p, μ qui apparaissent lorsque des systèmes macroscopiques sont en équilibre. À la fin, les résultats obtenus peuvent être formulés de façon indépendante du modèle microscopique et ils s'appliquent à tous les systèmes macroscopiques. Ce sont les *lois* ou *principes* de la thermodynamique qui apparaîtront dans la première sous-section ci-dessous. Les deux premières lois de la thermodynamique ont été formulées par le physicien allemand Clausius vers 1850. Le deuxième type de relations relie la description statistique et la description thermodynamique de la matière. Déjà Clausius, Boltzmann et Maxwell avaient commencé à comprendre ces relations

3. Lois de la thermodynamique

au plus dix ou vingt ans après la formulation de la thermodynamique. Ces résultats seront résumés dans une deuxième sous-section.

3.4.1 Les lois de la thermodynamique résument ce que nous avons vu jusqu'à maintenant.²³

0. Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième, ils seront en équilibre thermique l'un avec l'autre.
1. Il existe une fonction, appelée énergie interne, qui ne dépend que de l'état macroscopique et ayant les propriétés suivantes :

- a. Pour un système isolé subissant des changements internes arbitraires,

$$\overline{E} = \text{cst} \quad (3.139)$$

- b. Si le système interagit avec l'extérieur et change d'un état macroscopique à un autre, le changement d'énergie résultant peut s'écrire

$$\Delta \overline{E} = Q - W \quad (3.140)$$

où W est le *travail macroscopique fait par le système* à cause du changement de paramètres extérieurs. La quantité Q définie par la relation ci-dessus est la *quantité de chaleur absorbée par le système*.

Remarque 3.36. Il y a plusieurs façons d'aller d'un état macroscopique à un autre. Chaque façon donnera en général une valeur de Q et de W différente. Néanmoins, leur différence est fixée par la loi de conservation de l'énergie.

Remarque 3.37. Formulation plus succincte :²⁴ L'énergie est conservée si on tient compte de la chaleur. (Un résultat qui a pris presque deux cents ans après Newton à trouver. C'est évident pour nous, mais ça ne l'est pas si on ignore l'existence des atomes).

2. Il existe une fonction, appelée entropie, qui ne dépend que de l'état macroscopique et ayant les propriétés suivantes :

- a. Dans un processus où un système isolé thermiquement change d'un état macroscopique à un autre, l'entropie ne diminue jamais, en d'autres mots

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.141)$$

- b. Si le système n'est pas isolé et subit un changement quasi-statique infinitésimal dans lequel il absorbe une quantité de chaleur dQ , alors

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.142)$$

où T est une fonction d'état qui s'appelle température absolue.

23. Reif, Sec. 3.11

24. A.B. Pippard, *Classical Thermodynamics*, p.17

Remarque 3.38. Formulation de Kelvin :²⁵ Il n'y existe pas de machine cyclique dont le seul effet est d'extraire de la chaleur d'un système pour la transformer complètement en travail.

Remarque 3.39. Formulation de Clausius :²⁶ Il n'existe pas de machine cyclique dont le seul effet est de transférer de la chaleur d'un système à une température donnée vers un autre système à température plus élevée. (Si on définit comme froid un système qui a une température plus basse qu'un autre, qu'on appelle chaud, alors on peut aussi dire qu'il n'existe pas de machine cyclique dont le seul effet est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud).

Remarque 3.40. *Formulation de Carathéodory :²⁷ Au voisinage de n'importe quel état d'équilibre, il y a des états qui sont inaccessibles par les processus adiabatiques.

Remarque 3.41. Les deux premières formulations sont équivalentes et toutes les deux disent que les processus dont on déclare l'impossibilité correspondraient à une diminution de l'entropie. La troisième est aussi équivalente mais plus abstraite. Un exemple d'état inaccessible par un processus adiabatique (adiathermique) où tous les autres paramètres (p, V etc...) sont fixes serait un état plus froid.

3. L'entropie S d'un système a la propriété que

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = S_0 \quad (3.143)$$

où S_0 est une constante indépendante de tous les paramètres macroscopiques du système.

Remarque 3.42. Cette dernière loi est souvent prise comme synonyme du fait que la température absolue égale à zéro soit inatteignable. Nous reviendrons sur ce point.

Remarque 3.43. La troisième loi s'appelle aussi le principe de Nernst.

Tous ces énoncés sont de nature *macroscopique* et ne font pas de référence *explicite* à l'existence de molécules. Nous savons cependant de la façon dont nous avons déduit ces lois qu'implicitement elles reposent sur la description quantique et atomique de la matière, en particulier pour la troisième loi.

3.4.2 L'entropie se calcule à partir de la connaissance des états microscopiques, mais elle peut aussi être mesurée, permettant ensuite de trouver les probabilités d'états macroscopiques²⁸

Il y a finalement deux relations statistiques importantes. Celle reliant l'entropie au nombre d'états microscopiques accessibles, l'épithaphe de Boltzmann

$$S(E, N, V, g, H, \dots) = k_B \ln \Omega(E, N, V, g, H, \dots) \quad (3.144)$$

et celle reliant la probabilité d'un état macroscopique au nombre d'états microscopiques y correspondant, ou à son entropie

$$P \propto \Omega \propto \exp(S/k_B) \quad (3.145)$$

25. A.B. Pippard, *Classical Thermodynamics*, p.30

26. A.B. Pippard, *Classical Thermodynamics*, p.29

27. A.B. Pippard, *Classical Thermodynamics*, p.30

28. Reif, Sec. 3.11

3. Lois de la thermodynamique

Einstein a remarqué qu'il est possible d'extraire la probabilité d'états macroscopiques en utilisant la formule précédente et l'entropie obtenue à partir de mesures thermodynamiques.

Ces deux relations statistiques permettent évidemment d'aller beaucoup plus loin que seulement les lois de la thermodynamique, puisqu'à partir d'un modèle microscopique elles permettent de calculer non seulement les quantités thermodynamiques, qui sont des valeurs moyennes de l'énergie, de l'entropie etc..., mais aussi les fluctuations de ces quantités thermodynamiques. La physique statistique englobe donc la thermodynamique. Elle est plus générale.

Vous serez quand même surpris, particulièrement au chapitre cinq, de découvrir tout ce que la thermodynamique a permis de découvrir sans connaître l'existence des atomes. Par exemple, l'efficacité théorique maximale des machines thermiques a été comprise par Carnot en 1824. Comme nous l'avons déjà mentionné, cette efficacité maximale est une conséquence de la deuxième loi, que Carnot a découvert, sans le savoir, avant la première loi!

3.5 Calcul statistique de quantités thermodynamiques

Avant d'aller plus loin avec la thermodynamique, nous donnons deux exemples de calcul de quantités thermodynamiques à partir de la physique statistique. Ceci nous permettra d'apprécier la puissance de la mécanique statistique avant que nous commençons à l'utiliser vraiment à partir du chapitre six. Le premier exemple traite d'un cas que vous connaissez depuis votre tendre enfance, celui des gaz parfaits. Le deuxième exemple fait le lien avec le cours d'électronique en vous présentant, bien avant le temps, une dérivation de la distribution de Fermi Dirac. Ce n'est qu'au chapitre neuf, c'est-à-dire dans le deuxième cours de physique statistique, que nous reviendrons sur les statistiques quantiques.

3.5.1 On peut calculer l'entropie pour les gaz parfaits et en déduire $E = \frac{3N}{2} k_B T$ et $p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T$ ²⁹.

Réécrivons la première loi pour un processus quasi-statique où le nombre de particules est fixe et où le système peut échanger de la chaleur et faire du travail. Nous supposons le nombre de particules fixe.

$$dE = T dS - p dV \quad (3.146)$$

$$T dS = dE + p dV \quad (3.147)$$

La dernière expression nous dit que l'entropie pour ce problème est une fonction de l'énergie et du volume

$$S(E, V) \quad (3.148)$$

Sachant l'entropie en fonction de ces variables, on peut calculer la température et la pression du système à l'aide des relations thermodynamiques suivantes qui sont une conséquence simple de l'équation précédente Éq.(3.147)

$$\frac{1}{T(E, V)} = \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \right)_V \quad (3.149)$$

29. Reif, Sec. 3.12

$$\frac{p(E, V)}{T(E, V)} = \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \right)_E \quad (3.150)$$

Les indices aux dérivées partielles nous informent sur les variables qui sont tenues constantes lors de la prise de dérivée partielle.

Remarque 3.44. Les expressions ci-dessus ont été trouvées en considérant les conditions d'équilibre thermodynamique. Dans ce contexte, température, pression et entropie sont des concepts émergents qui n'ont de signification que pour des systèmes macroscopiques. Dans ce qui suit, nous allons montrer que, dans le cas particulier où on utilise l'expression pour l'entropie trouvée à partir de considérations microscopiques pour l'entropie, alors on retrouve pour la pression la loi bien connue de Boyle-Mariotte, ce qui confirme la validité de notre définition de la pression et de la température absolue.

Évidemment, en utilisant la relation entre entropie et nombre d'états accessibles, les deux résultats précédents correspondent à ce que nous avons trouvé précédemment comme définition de la température et de la pression

$$\frac{1}{k_B T(E, V)} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E} \right)_V \quad (3.151)$$

$$\frac{p(E, V)}{k_B T(E, V)} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V} \right)_E \quad (3.152)$$

On voit donc clairement qu'en calculant le nombre d'états microscopiques accessibles, on peut connaître toutes les quantités macroscopiques intéressantes. Vous êtes familier avec la relation exprimant la pression en fonction de la température et du volume. Si nous pouvons utiliser la première des deux relations précédentes pour exprimer l'énergie en fonction de la température et du volume, alors en substituant dans la deuxième il est clair que nous pourrions trouver la pression en fonction de la température et du volume pour un cas quelconque. La relation entre pression, température et volume s'appelle *équation d'état*. Plus généralement,

Définition 3.4. Équation d'état. Une équation d'état relie les dérivées de l'entropie, de l'énergie, ou de n'importe quelle fonction d'état, avec les variables dont la fonction d'état dépend. Ou, de façon plus générale, une fois choisies les variables indépendantes, l'équation d'état relie les autres quantités thermodynamiques aux variables indépendantes. Dans l'exemple ci-dessus, il y a deux variables indépendantes. En effet, $\ln \Omega$ est une fonction de E et V seulement.

Faisons le calcul pour le gaz parfait. Nous savons déjà du chapitre deux Éq. 2.24 que

$$\Omega(E, V) = C V^N E^{3N/2} \quad (3.153)$$

$$\ln \Omega(E, V) = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E + cte \quad (3.154)$$

où C est une constante. Cette factorisation de la dépendance en volume et en énergie est une conséquence du fait que, les intégrales sur les quantités de mouvement et celles sur la position des particules factorisaient. Calculons maintenant ce que les deux équations pour la température et la pression exprimées comme des dérivées partielles prédisent.

D'abord,

$$\frac{1}{k_B T(E, V)} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E} \right) = \frac{3N}{2E} \quad (3.155)$$

3. Lois de la thermodynamique

nous dit que pour un gaz parfait la température n'est une fonction que de l'énergie et pas du volume. Cette indépendance du volume est physiquement raisonnable car dans un gaz parfait, par hypothèse, il n'y a pas d'interaction entre les atomes, donc qu'ils aient plus ou moins de place pour s'éviter ne change pas leur énergie. Ceci ne sera le cas pour les vrais gaz que lorsqu'ils sont suffisamment dilués.

Remarque 3.45. De plus, on note que

$$E = \frac{3N}{2} k_B T \quad (3.156)$$

revient à dire que pour un gaz parfait, il y a une énergie de $k_B T/2$ associée à chacun des $3N$ degrés de liberté de quantité de mouvement. C'est un cas particulier de ce que nous appellerons plus loin le théorème d'équipartition.

Remarque 3.46. Supposons un processus à Ω constant. Par exemple, si on augmente le volume il faudra que l'énergie diminue puisque $C V^N E^{3N/2} = \text{cst}$. À cette diminution d'énergie correspond une diminution de température. On parle de détente adiabatique. Physiquement, en se détendant le gaz fait un travail et il est donc normal que son énergie interne et sa température décroissent. Ceci est exploré plus en détail dans le problème (3.5).

L'autre dérivée partielle nous donne

$$\frac{p(E, V)}{k_B T(E, V)} = \frac{N}{V} \quad (3.157)$$

et donc le rapport p/T n'est une fonction que du volume. Dans cet exemple particulièrement trivial, on trouve donc la *loi de Boyle-Mariotte*³⁰

$$p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T \quad (3.158)$$

où n est la densité du gaz. On peut aussi réécrire cette relation à l'aide de la définition d'une mole et du nombre d'Avogadro. Dans une mole de gaz, ($\nu = 1$) il y a un nombre d'Avogadro N_a de molécules. Donc, $N = \nu N_a$ et

$$pV = \nu(N_a k_B) T = \nu R T \quad (3.159)$$

où R est la *constante des gaz*.

Remarque 3.47. Nous avons obtenu $pV = N k_B T$ à partir de dérivées de \ln . De ce point de vue, la pression dans un gaz parfait est d'origine entropique.

30. En fait, cette loi est connue sous le nom de Boyle qui découvrit en 1660 qu'à température constante, le produit pression fois volume est à peu près constant. En France on lui donne le nom de loi de Mariotte qui a fait la même découverte indépendamment un peu après Boyle. (Maury, p.59)

3.5.2 Un outil très utile : L'analyse dimensionnelle

On peut souvent déduire des résultats très importants en physique sans calculs compliqués, simplement en trouvant les quantités physiques significatives et en vérifiant les dimensions, ou si vous préférez, les unités.

Par exemple, $pV = Nk_B T$ peut se “deviner” de la façon suivante. La pression est une force par unité de surface, $[p] = [Newton/m^2]$. Donc pV a les dimensions d'énergie puisque $[pV] = [Newton/m^2 * m^3] = [Newton * m]$. Or, la seule énergie dans le problème, puisqu'il n'y a pas de collisions, est $k_B T$ puisque $\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ et le logarithme n'a pas de dimensions. Comme la pression n'est pas extensive, mais le volume l'est, il faut que le nombre de particules apparaisse, d'où $pV \approx Nk_B T$. On ne connaît pas le coefficient de proportionnalité, mais on a trouvé la partie la plus importante du résultat. $E \approx Nk_B T$ est encore plus facile à trouver. Là encore, un calcul plus détaillé est nécessaire pour le coefficient de proportionnalité.

Le même genre de calcul dimensionnel nous permet même de trouver $\Omega \approx (V^N (2mE)^{3N/2}) / h^{3N}$. En effet, Ω n'a pas de dimensions. C'est le nombre d'états dans l'espace des phases, soit le volume de l'espace des phases divisé par le volume d'un état dans l'espace des phases qu'on détermine en utilisant la constante de Planck. Pour une seule particule, à une dimension, un état a un volume h . En trois dimensions on aura h^3 et pour N particules h^{3N} . Or h a des unités de quantité de mouvement fois longueur. On a donc besoin de $[m]^{3N}$ au numérateur, ce qui est satisfait par V^N puisque c'est la seule quantité qui entre dans le problème et qui a ces dimensions. Pour la quantité de mouvement, il suffit de noter que $(2mE)^{1/2}$ a des unités de quantité de mouvement pour une particule en une dimension puisque $p^2/(2m)$ est une énergie. Donc pour N particules en trois dimensions, $(2mE)^{3N/2}$ a les dimensions qu'on recherche.

Ce que nous venons d'appliquer est un cas particulier du théorème de Vaschy-Buckingham https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9or%C3%A8me_de_Vaschy-Buckingham ou théorème Pi (II).

3.5.3 Dans le cas quantique sans interaction, on peut obtenir la probabilité d'occupation d'un état. Il s'agit de la distribution de Fermi-Dirac pour les fermions, et de Bose-Einstein pour les bosons. On retrouve Maxwell-Boltzmann dans le cas classique.*

Considérons un système A formé d'un seul niveau d'énergie quantique et A' un réservoir de chaleur et de particules. Si les particules sont des fermions, le niveau d'énergie est soit vide, soit occupé par une seule particule. Cette situation est illustrée à la figure (3.7).

Nous voulons calculer la probabilité de chacune de ces deux possibilités pour ensuite calculer le nombre moyen de particules dans le niveau d'énergie. Nous répéterons la même chose pour les bosons ci-dessous.

En utilisant le résultat général d'Einstein (3.145) nous savons que la probabilité pour chacune de ces deux possibilités se calcule en considérant l'entropie du système combiné A et A' . Comme l'entropie est la somme des entropies et comme l'entropie du système A avec un seul niveau d'énergie s'annule, nous avons

$$P(0,0) = C \exp \left[S'(E^{(0)}, N^{(0)}) / k_B \right] \quad (3.160)$$

3. Lois de la thermodynamique

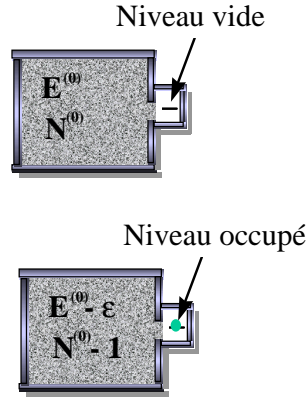


FIGURE 3.7

Un niveau d'énergie en contact avec un réservoir de Fermions. Les deux systèmes ensemble sont décrits par l'ensemble microcanonique. L'énergie totale et le nombre de particules total sont respectivement $E^{(0)}$ et $N^{(0)}$.

où C est une constante de normalisation inconnue pour le moment. De même, dans la situation où le niveau est occupé, supposant que le niveau quantique soit situé à une valeur de l'énergie ϵ ,

$$P(\epsilon, 1) = C \exp \left[S' (E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1) / k_B \right] \quad (3.161)$$

Ceci nous donne immédiatement,

$$\frac{P(\epsilon, 1)}{P(0, 0)} = \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(S' (E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1) - S' (E^{(0)}, N^{(0)}) \right) \right] \quad (3.162)$$

Remarque 3.48. Ce résultat peut être redérivé au long de la façon suivante.

$$\frac{P(\epsilon, 1)}{P(0, 0)} = \frac{\Omega' (E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1) \Omega(\epsilon, 1)}{\Omega' (E^{(0)}, N^{(0)}) \Omega(0, 0)} \quad (3.163)$$

Avec cette notation, le système A a une énergie ϵ lorsque le réservoir perd cette même énergie. La convention de signe est analogue pour les particules. Cette équation pour le rapport des probabilités se réécrit sous la forme

$$\frac{P(\epsilon, 1)}{P(0, 0)} = \exp \left[\ln \left(\frac{\Omega' (E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1) \Omega(\epsilon, 1)}{\Omega' (E^{(0)}, N^{(0)}) \Omega(0, 0)} \right) \right] \quad (3.164)$$

$$= \exp \left[\ln \left(\frac{\Omega' (E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1)}{\Omega' (E^{(0)}, N^{(0)})} \right) \right] \quad (3.165)$$

où dans la dernière équation nous avons utilisé le fait que le nombre d'états microscopiques accessibles pour le système A , soit $\Omega(\epsilon, 1)$ ou $\Omega(0, 0)$, est égal à un dans les deux cas. Utilisant $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$ on voit que nous avons besoin du changement d'entropie du réservoir lorsqu'il absorbe une particule du système A .

Le changement d'entropie peut se calculer comme dans la section des réservoirs de chaleur ci-dessus, en faisant un développement de Taylor,

$$\frac{1}{k_B} \left(S' (E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1) - S' (E^{(0)}, N^{(0)}) \right) = \quad (3.166)$$

3.5. Calcul statistique de quantités thermodynamiques

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1) - \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) = -\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \epsilon - \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'}$$

Remarque 3.49. C'est pour la même raison que celle mentionnée à la fin de la sous-section sur l'étroitesse de la distribution de probabilité qu'il est préférable de développer le logarithme du nombre d'états accessibles plutôt que le nombre d'états accessibles directement.

Remarque 3.50. Vous vous inquiétez sans doute du fait que nous venons d'utiliser une méthode qui s'applique normalement à l'équilibre entre deux systèmes macroscopiques alors qu'un des deux systèmes considérés ici ne contient qu'un seul niveau d'énergie. Cette inquiétude est légitime. On peut refaire ce problème avec un grand nombre de niveaux sans interactions plutôt qu'un seul et le résultat est le même parce que les niveaux n'interagissent pas entre eux.

En utilisant notre définition de température, de potentiel chimique et l'hypothèse que nos deux systèmes sont à l'équilibre thermique, nous pouvons réécrire la dernière équation sous la forme,

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - \epsilon, N^{(0)} - 1) - \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) = -\frac{\epsilon}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \quad (3.167)$$

Substituant dans l'expression pour le rapport des probabilités, on obtient

$$\frac{P(\epsilon, 1)}{P(0, 0)} = \exp \left[-\frac{\epsilon}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right]$$

On peut trouver une équation additionnelle pour la probabilité en demandant que la probabilité pour notre petit système soit normalisée, c'est-à-dire

$$P(0, 0) + P(\epsilon, 1) = 1 \quad (3.168)$$

Substituant le rapport précédent dans cette dernière équation, on trouve immédiatement

$$P(0, 0) = \frac{1}{1 + \exp \left[-\frac{\epsilon}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right]} \quad (3.169)$$

$$P(\epsilon, 1) = \exp \left[-\frac{\epsilon}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right] P(0, 0) \quad (3.170)$$

Le nombre moyen de particules dans le système A est donc donné par

$$\bar{n}_F(\epsilon, T, \mu) = 0 \times P(0, 0) + 1 \times P(\epsilon, 1) \quad (3.171)$$

$$= P(\epsilon, 1) \quad (3.172)$$

$$= \frac{\exp \left[-\frac{\epsilon}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right]}{1 + \exp \left[-\frac{\epsilon}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right]} \quad (3.173)$$

$$= \frac{1}{\exp \left[\frac{\epsilon}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right] + 1} \quad (3.174)$$

$$\bar{n}_F(\epsilon, T, \mu) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} \quad (3.175)$$

3. Lois de la thermodynamique

C'est la distribution de Fermi-Dirac.

Dans le cas des bosons, un nombre quelconque n de particules peut occuper le même état quantique. Considérant le même réservoir de chaleur, il est clair que

$$\frac{P(n\epsilon, n)}{P(0, 0)} = \exp[\ln\Omega'(E^{(0)} - n\epsilon, N^{(0)} - n) - \ln\Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})] \quad (3.176)$$

$$= \exp\left[-\frac{n\epsilon}{k_B T} + \frac{n\mu}{k_B T}\right] \quad (3.177)$$

$$= \exp[-n\beta(\epsilon - \mu)] \quad (3.178)$$

Toutes les probabilités sont donc déterminées en fonction de $P(0, 0)$. Comme dans le cas des fermions, on détermine cette dernière quantité à l'aide de la condition de normalisation, qu'on réécrit sous la forme

$$P(0, 0) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{P(n\epsilon, n)}{P(0, 0)} = 1 \quad (3.179)$$

Cette condition de normalisation nous permet de calculer la valeur moyenne du nombre de bosons

$$\bar{n}_B(\epsilon, T, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} n P(n\epsilon, n) \quad (3.180)$$

à l'aide seulement du rapport $P(n\epsilon, n)/P(0, 0)$ puisqu'en divisant par le côté gauche de l'équation de normalisation, on obtient

$$\bar{n}_B(\epsilon, T, \mu) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n P(n\epsilon, n)/P(0, 0)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(n\epsilon, n)/P(0, 0)} \quad (3.181)$$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \exp[-n\beta(\epsilon - \mu)]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-n\beta(\epsilon - \mu)]} \quad (3.182)$$

$$= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-n\beta(\epsilon - \mu)] \quad (3.183)$$

$$= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \left[\frac{1}{1 - \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]} \right] \quad (3.184)$$

À la dernière étape, nous avons simplement fait la somme d'une série géométrique. Nous notons en passant que la quantité $\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta(n\epsilon - n\mu)]$ est une quantité que nous appellerons plus tard la *fonction de partition grand canonique*. Mais nous sommes bien en avance. Continuons en prenant la dérivée,

$$\bar{n}_B(\epsilon, T, \mu) = \frac{-\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln[1 - \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]] \quad (3.185)$$

$$= \frac{\exp[-\beta(\epsilon - \mu)]}{1 - \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]} \quad (3.186)$$

$$\boxed{\bar{n}_B(\epsilon, T, \mu) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1}} \quad (3.187)$$

C'est la distribution de Bose-Einstein.

Lorsqu'il y a plusieurs niveaux d'énergie différente ϵ , le potentiel chimique est calculé en exigeant que la moyenne sur tous les niveaux microscopiques ϵ soit égale au nombre total de particules dans le système A.

$$N(T, \mu) = \sum_{\epsilon} \bar{n}_B(\epsilon, T, \mu)$$

La limite classique correspond au cas où $\epsilon - \mu \gg 1$, en quel cas, les deux distributions, soit celle de Fermi-Dirac et celle de Bose-Einstein, se réduisent à une seule, la distribution de Maxwell-Boltzmann.

$$\bar{n}_{MB}(\epsilon, T, \mu) = \exp[-\beta(\epsilon - \mu)] \quad (3.188)$$

Remarque 3.51. On peut légitimement s'objecter au fait que le système A ne soit pas vraiment macroscopique puisqu'il n'y a qu'un niveau d'énergie dans notre dérivation. Évidemment, on pourrait considérer un ensemble de niveaux d'énergie, mais s'il n'y a pas d'interaction entre les différents niveaux aussi bien en considérant un seul à la fois. Il est cependant possible sans trop de difficulté de faire le problème du point de vue d'un ensemble de niveaux sans interaction.

3.6 Un peu d'histoire

Les chapitres subséquents nous permettront de revenir sur l'histoire de la thermodynamique et de la mécanique statistique. Nous parlerons en particulier de l'histoire assez invraisemblable de Carnot. Pour le moment, nous nous permettons quelques retours en arrière ainsi qu'un brève histoire de la synthèse des lois de la thermodynamique.

3.6.1 Les fils de la révolution³¹

C'est Paris qui domine toute la science du début du XIXe siècle. En 1810, on trouve à Paris les Ampère, Biot, Gay-Lussac, Poisson, Laplace... C'est à la révolution française que sont fondées l'École Normale et l'École Polytechnique et qu'on change le recrutement de l'école des Mines et des Ponts et Chaussées. Laplace domine la scène, nommant non seulement les membres de l'Académie, mais distribuant aussi les travaux à effectuer. Ce sont les débuts de l'organisation scientifique. Ainsi, l'étude de la chaleur spécifique des gaz a été l'objet d'une collaboration à grande échelle, impliquant plusieurs chercheurs ou équipes travaillant séparément sur la même question et se tenant au courant de leurs progrès. L'étude des gaz et de la chaleur sont indissociables. En effet, déjà Amontons avait remarqué que l'état gazeux était celui où l'arrivée ou le départ du «chaud» se manifestaient le mieux.

C'est Dalton cependant, un britannique, qui donne le signal de départ de l'étude des gaz. Il rêve d'une température absolue et il est le premier à étudier un gaz dans un processus adiabatique et à proclamer l'intérêt et l'urgence d'une étude calorifique des gaz. Évidemment, Dalton n'est pas seulement le premier daltonien, c'est aussi un chimiste ayant proposé une théorie atomique des réactions.

31. Maury, p.67

3. Lois de la thermodynamique

Les études sont faites à Paris, surtout par Gay-Lussac. Dès 1802, il établit que l'augmentation relative de volume à pression constante d'un gaz chauffé entre 0°C et 100°C est la même pour tous les gaz. En cette même année, Laplace charge Biot de vérifier si le changement de pression d'un gaz soumis à une compression adiabatique diffère de celle obtenue lors d'une compression isothermique, c'est-à-dire à température constante. Ce résultat pourrait expliquer pourquoi la vitesse du son n'est pas celle qui avait été prédite par Newton. Après plusieurs études, entre autres par Clément (professeur de Carnot) et Desormes, c'est finalement Poisson qui établit que dans une compression adiabatique, $PV^{\gamma} = \text{cst}$ (où $\gamma = 5/3$ pour un gaz parfait monoatomique). Nous reviendrons sur ce résultat au chapitre cinq.

3.6.2 L'édifice thermodynamique³²

Dès 1824 Carnot réclamait une théorie complète de la chaleur. Nous reviendrons plus loin sur l'importante période de Carnot, mais il faut quand même dire quelques mots sur sa théorie. Selon lui, il était possible d'extraire du travail à partir de sources de chaleur en faisant «tomber» du «calorique» d'une source chaude à une source froide. Carnot avait prouvé qu'il existait une efficacité maximum, pour une machine thermique, qui était déterminée uniquement par la différence de température entre les deux réservoirs, et non par les détails de la machine. Ce n'est cependant que vers les années 1850 qu'on comprendra vraiment la thermodynamique. Cette synthèse sera faite d'abord par Kelvin, puis par Kelvin et Joule, et Helmholtz indépendamment, puis surtout par Clausius.

Le contexte a changé. Les fils de la révolution sont morts, et la Restauration n'a plus besoin de savants. De plus, les protagonistes ne font pas que de la thermodynamique et ils se sont couverts de gloire pour d'autres travaux. Lord Kelvin of Largs s'appelait William Thomson avant d'être ennobli pour son rôle de poseur de câbles transatlantiques et Helmholtz est surtout connu pour ses travaux en acoustique et en électricité. En 1885 on disait que seul l'empereur était plus célèbre que Helmholtz en Allemagne. En 1881, Kelvin et Helmholtz étaient au premier rang quand le Congrès de Paris de 1881 a baptisé l'ampère, le volt, le farad, l'ohm...

Kelvin est un enfant prodige né à Glasgow. À quinze ans, il lit la *Mécanique analytique* de Lagrange et le traité de Fourier dont nous avons déjà parlé. Après de brillantes études à Cambridge, il se rend à Paris en 1845 à vingt et un ans pour faire des travaux de calorimétrie dans le meilleur laboratoire de l'époque, celui de Regnault au Collège de France. Il découvre les travaux de Carnot par l'intermédiaire d'un mémoire de Clapeyron. Nous verrons plus loin pourquoi il a cherché le travail original pendant trois ans avant d'en trouver une copie. Son échelle est fondée sur les idées de Carnot et il est un ardent partisan du calorique. Or, lorsque, en 1848, Kelvin met la main sur le livre de Carnot qu'il n'avait connu jusque là que par l'intermédiaire du mémoire de Clapeyron, il y a déjà un an que Kelvin connaît Joule et trois ans que celui-ci a fait les expériences cruciales dont nous avons parlé dans le chapitre précédent.

À la fin de sa vie, Kelvin dira de sa première rencontre avec Joule en 1847 lorsque celui-ci présente son dispositif à palettes à Oxford, qu'elle a été le début de quarante ans d'amitié. Ils ont à cette époque des idées radicalement différentes sur la chaleur, mais tous les deux sont convaincus qu'il s'agit de l'enjeu scientifique le plus considérable de l'époque et sont tous les deux décidés à y voir clair. Et cette attitude les rapproche beaucoup plus que leurs idées différentes ne les séparent.

32. Maury, p.79

3.6.3 Carnot ou Joule³³

Les idées de Carnot montrent clairement qu'on ne peut pas faire de travail en extrayant de la chaleur d'une seule source. En effet, c'est la «chute du calorique» qui produit l'effet moteur, selon Carnot. Or, le frère de Kelvin, James Thomson, en essayant d'y voir clair, suggère une expérience qui fournirait un contre-exemple à ce résultat de Carnot. Kelvin lui-même vérifie les prédictions, confirmant ainsi de façon dramatique les idées de Carnot. Mais pendant ce temps, Joule multiplie les expériences qui montrent que la chaleur ce n'est pas du calorique, mais une forme d'énergie! Pour réconcilier les deux, c'est-à-dire énoncer le premier et le deuxième principe, cela prendra Clausius.

3.6.4 Clausius «y regarde de plus près»³⁴

Presque complètement absente de la science au début du XIXe siècle, l'Allemagne met maintenant les bouchées doubles. Nous avons déjà parlé de Mayer et de Helmholtz dans le contexte de la conservation de l'énergie. En 1850, Clausius publie dans *Annalen der Physik* un article intitulé *De la force motrice de la chaleur, et des lois sur la chaleur qui peuvent s'en déduire*. Clausius y argue que l'équivalence chaleur-travail n'est pas contradictoire avec la chute de «calorique» (ou plutôt le passage de la chaleur d'une source chaude à une source froide dans une machine thermique) : la machine transforme en travail une partie de la chaleur reçue par la source chaude, et Joule a raison. Mais comme ce n'est qu'une partie de la chaleur seulement qui est transformée en travail, ceci veut dire que le reste doit être cédé à une source froide et Carnot a aussi raison. Simple, mais il fallait y penser. D'un seul trait, Clausius résolvait à vingt-huit ans, deux siècles de controverse sur la chaleur.

Cela prit quand même un an à Kelvin pour se rallier à cette idée. C'est en 1851 qu'il publie un article où il utilise les deux principes pour établir son échelle de température. Dans un langage moderne, le fait que l'entropie ne peut pas diminuer dans un processus réversible entre deux réservoirs s'exprime par la relation

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T'} = 0 \quad (3.189)$$

On peut donc établir la température absolue en construisant une machine thermique réversible, comme celle que nous discuterons en plus de détails dans le prochain chapitre, et en calculant le rapport des chaleurs absorbées par le réservoir chaud et le réservoir froid. En effet

$$\frac{T}{T'} = -\frac{Q}{Q'} \quad (3.190)$$

3.6.5 L'entropie³⁵

Ce n'est en fait que quatre ans plus tard, en 1854, que Clausius formulera clairement la notion d'entropie, et le principe selon lequel l'entropie ne peut pas diminuer. En fait, c'est à cette époque qu'il comprend que, de la même façon qu'on peut énoncer le premier principe en disant "il existe une fonction d'état appelée énergie" on peut énoncer le second en disant "il existe une fonction d'état appelée entropie". Il comprend aussi qu'un processus est réversible lorsque l'entropie ne change

33. Maury, p.83

34. Maury, p.83

35. Maury, p.85

3. Lois de la thermodynamique

pas, et irréversible lorsque l'entropie change... ou plus précisément augmente. Il comprend que pour un système isolé, l'entropie ne peut pas diminuer. Et il comprend aussi que pour avoir une description thermodynamique complète des systèmes à l'équilibre, il suffit de rajouter l'entropie à la liste des paramètres qu'on connaît déjà, comme l'énergie, la température, la pression. À partir de maintenant, la thermodynamique ne fera que se raffiner. Et ses bases statistiques commenceront à apparaître très rapidement grâce à Maxwell et Boltzmann, mais aussi grâce à Clausius.

3.6.6 Le genre de mouvement que nous appelons chaleur

C'est le titre d'un article de Clausius daté de 1857 qui revoit la littérature sur la théorie cinétique. En 1858, un hollandais, Buis-Ballot, formule une critique, qui va s'avérer très fructueuse, de la théorie cinétique des gaz. Si les molécules d'un gaz se promènent à très grande vitesse, comment peut-on comprendre que les odeurs prennent plusieurs secondes à se répandre dans une pièce. Clausius y répond avec la notion de libre parcours moyen. Mais nous n'en sommes pas encore là.

Un des points que Clausius étudie soigneusement dans son article de 1857 est celui du nombre de degrés de liberté des molécules dont l'existence commence à être prise plus au sérieux à cette époque. Il appelle degré de liberté, "le nombre de manières d'emmagasiner l'énergie". Pour une molécule diatomique, il affirme que l'énergie doit se répartir également entre les trois degrés de liberté de translation, les deux degrés de liberté de rotation et le degré de liberté de vibration. C'est la formulation du théorème d'équipartition que nous reverrons plus loin, et le début d'une route qui mène tout droit à un paradoxe qui n'a pu être résolu que par la mécanique quantique. C'est le paradoxe des chaleurs spécifiques des molécules diatomiques qui a forcé Gibbs à prévenir le lecteur dans la préface de son livre de 1902 que la mécanique statistique n'était peut-être pas une bonne description de la nature! En traduction libre, voici un extrait de la préface de Gibbs :

De plus, nous évitons les difficultés les plus graves lorsque, abandonnant l'idée de formuler des hypothèses sur les constituants de la matière, nous poursuivons les études statistiques comme une branche de la mécanique rationnelle. ... (En effet), même si nous confinons notre attention à des phénomènes assurément thermodynamiques, nous n'échappons pas à des difficultés aussi simples que celles du nombre de degrés de liberté d'un gaz diatomique. Il est bien connu qu'alors que théoriquement un gaz a six degrés de liberté par molécule, les expériences de chaleur spécifique montrent que nous n'en observons que cinq. Donc, celui qui base son travail sur des hypothèses concernant les constituants de la matière construit sur des fondations bien faibles. Des difficultés de ce genre ont empêché l'auteur d'essayer d'expliquer les mystères de la nature et l'ont forcé à adopter l'objectif plus modeste de déduire certaines des propositions les plus évidentes de la branche statistique de la mécanique. Il ne peut alors y avoir aucune erreur concernant l'accord entre les hypothèses et les faits naturels car on ne présume de rien en la matière. La seule erreur qu'il est possible de faire, est liée au manque d'accord entre les prémisses et les conclusions, ce que, en étant soigneux, on peut espérer, en majeure partie, éviter.

Mais qu'est-ce que la chaleur spécifique? Tournez la page pour lire le prochain chapitre.

3.7 Résultats importants du chapitre

- Dans un système macroscopique isolé, lorsque des contraintes sont relâchées sans faire de travail, le nombre d'états accessibles augmente.

$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (3.191)$$

- Le système évoluera vers "l'équilibre" c'est-à-dire jusqu'à ce que deviennent équiprobables tous les états microscopiques cohérents avec les nouvelles contraintes.
- Si $\Omega_f = \Omega_i$, tous les systèmes de l'ensemble sont déjà distribués avec une probabilité à priori égale sur tous les états accessibles. Le système demeure à l'équilibre et le processus est *réversible*.
- Si $\Omega_f > \Omega_i$ alors la répartition des systèmes de l'ensemble ne correspond pas à celle de l'ensemble microcanonique. Le système tend vers une répartition uniforme lorsque la contrainte est enlevée. Le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique lors de toutes les étapes du processus et celui-ci est dit *irréversible*.
- On sait du chapitre précédent que pour un système macroscopique, l'indépendance statistique des parties du systèmes éloignées de plus d'une longueur de corrélation implique qu'en général

$$\ln \Omega(E) \propto f \ln E \quad (3.192)$$

où f est le nombre de degrés de liberté effectifs.

- Soient un système macroscopique $A^{(0)}$ isolé, formé deux sous-systèmes macroscopiques. $A^{(0)} \equiv A + A'$ est un système microcanonique et donc le postulat de probabilité à priori égales s'applique. On peut donc facilement calculer la probabilité que le système A ait une énergie E .

$$P(E) = [\Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E)] / \Omega_{\text{tot}}(E^{(0)}) \quad (3.193)$$

- Cette expression a un maximum prononcé parce que $\Omega(E)$ croît rapidement avec E alors que $\Omega'(E^{(0)} - E)$ décroît avec E (remarquer le signe négatif). Pour développer autour du maximum, on tient compte du fait que $\Omega(E + \delta E) \propto (E + \delta E)^f$ se développe mal en puissances de $(\delta E/E) \ll 1$ parce que f est grand (Le premier terme est d'ordre $f(\delta E/E)$). Par contre, $\ln \Omega(E + \delta E) \propto f \ln(E + \delta E)$ converge rapidement en puissances de $(\delta E/E)$. Pour approximer la probabilité autour de son maximum, on développe donc l'argument de

$$P(E) = \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})} \exp[\ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E)] \quad (3.194)$$

pour obtenir

$$P(E) = C \exp \left[\left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial E} \right) (E - \tilde{E}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} + \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial E^2} \right) (E - \tilde{E})^2 + \dots \right]$$

- Soit \bar{E} la valeur moyenne et \tilde{E} la valeur la plus probable, alors pour le système A

$$\bar{E} = \tilde{E} \quad (3.195)$$

3. Lois de la thermodynamique

et de façon analogue pour A'

$$\overline{E}' = \tilde{E}' \quad (3.196)$$

Ces valeurs de l'énergie (moyenne et plus probable) sont celles observées macroscopiquement et sont aussi appelées "valeurs d'équilibre".

- La probabilité de E est maximale lorsque l'énergie du sous-système A est la solution de

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E^{(0)}-E} \quad (3.197)$$

Par ailleurs, comme $\ln \Omega(E) \propto f \ln E$, on sait que

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} \propto \frac{-f}{E^2} \propto \mathcal{O}\left(\frac{1}{f}\right) \quad (3.198)$$

Le développement de Taylor mentionné ci-haut nous montre que le fait que cette dérivée seconde soit négative implique que $P(E)$ a un maximum. À l'ordre indiqué dans le développement en série, cette distribution de probabilité est gaussienne. L'analyse d'échelle $\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} \propto \mathcal{O}\left(\frac{1}{f}\right)$ nous indique que la largeur de cette distribution est d'ordre $\mathcal{O}(\sqrt{f})$, ce qui est beaucoup plus petit que la valeur moyenne qui elle est d'ordre $\mathcal{O}(f)$. Les ordres subséquents du développement de Taylor donnent des contributions négligeables, comme on peut le voir encore par analyse d'échelle.

- La condition d'équilibre pour deux systèmes en contact thermique suggère la définition

$$k_B T \equiv \frac{1}{\beta} = \left[\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right]^{-1} \quad (3.199)$$

$$k_B = 1.380622 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (3.200)$$

$$= 1.380622 \times 10^{-16} \text{ ergs/K} \quad (3.201)$$

Ainsi, deux systèmes sont en équilibre thermique lorsque leurs températures absolues sont égales.

- On définit l'entropie par ce que Gibbs appelait "la relation fondamentale"

$$S(E, N, V, g, H, \dots) = k_B \ln \Omega(E, N, V, g, H, \dots) \quad (3.202)$$

Il s'agit d'une quantité ayant un caractère statistique puisqu'elle permet de calculer la probabilité d'un état macroscopique. Cette quantité statistique peut se calculer en fonction de variables ayant une signification purement mécanique. Ces variables peuvent être des quantités conservées, des contraintes reliées aux conditions aux limites (volume) des champs externes ou des champs générés spontanément. Cette quantité est étroitement reliée à la chaleur puisque nous l'avons rencontrée en parlant de l'équilibre thermique entre deux systèmes. Cependant, alors que la chaleur n'est pas une fonction d'état (dQ n'est pas une différentielle exacte), l'entropie elle est une fonction d'état. Avec cette définition de l'entropie nous avons que la température est définie par,

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (3.203)$$

- La probabilité est reliée à l'entropie par une relation d'abord proposée par Einstein

$$P(E) = \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}(E^{(0)})} \exp \left[\frac{S(E) + S'(E^{(0)} - E)}{k_b} \right] \quad (3.204)$$

- Pour deux systèmes en équilibre thermique, l'entropie est additive, c'est à dire

$$S(E^{(0)}) = S(\tilde{E}) + S'(\tilde{E}') \quad (3.205)$$

- Dans un contact thermique,

$$Q + Q' = 0 \quad (3.206)$$

et comme le nombre d'états accessibles augmente ou demeure le même,

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (3.207)$$

- Propriétés de la température absolue : De l'augmentation de $\ln \Omega(E)$ avec E on déduit.

$$1. \beta > 0 \text{ et } T > 0$$

. Nous avons aussi au chapitre deux donné des arguments indiquant que

$$\ln \Omega(E) \sim f \ln E, \text{ ce qui se traduit par } 2. \beta \simeq \frac{f}{E} \text{ ou } k_B T \simeq \frac{\bar{E}}{f} \equiv \epsilon$$

. Le fait que l'entropie augmente dans un contact thermique implique que

$$3. \frac{\partial T(E)}{\partial E} > 0$$

, qui est une condition de stabilité. Cette augmentation de l'entropie dans un contact thermique implique aussi :

$$4.$$

Que la chaleur passe toujours du corps ayant la température absolue la plus élevée à celui ayant la température absolue la plus basse des deux. (Dans un contact thermique, le corps froid est, par définition, celui qui absorbe la chaleur. On peut savoir d'avance lequel des deux jouera le rôle de corps froid en comparant leur température absolue).

- Nous avons aussi introduit la notion de réservoir de chaleur :

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'} \quad \text{pour un réservoir de chaleur} \quad (3.208)$$

- Pour un système quelconque, lorsque qu'une quantité infinitésimale de chaleur est absorbée d'un autre système presque à la même température le résultat analogue est valable et on peut calculer l'augmentation d'entropie de la façon suivante

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.209)$$

Ce résultat demeure vrai pour un processus quasi-statique quelconque où

$$dQ = dE + dW \quad (3.210)$$

3. Lois de la thermodynamique

- Dans le cas d'équilibre quelconque entre deux systèmes, c'est-à-dire le cas où la paroi peut changer de position ou même être trouée, il faut connaître la façon dont $\ln\Omega$ dépend des contraintes. Des considérations générales nous montrent que

$$\frac{\partial \ln\Omega(E)}{\partial x_\alpha} = \beta \left(-\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial x_\alpha} \right) = \beta \overline{X}_\alpha \quad (3.211)$$

De là, des arguments analogues à ceux présentés dans le cas de l'équilibre thermique montrent que les conditions d'équilibre deviennent

$$T = T' \quad ; \quad p = p' \quad ; \quad \mu = \mu' \quad (3.212)$$

où la pression est donnée par

$$p = \left(-\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial V} \right) \quad (3.213)$$

alors que le potentiel chimique est obtenu de

$$\mu = \left(\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial N} \right) \quad (3.214)$$

- Les propriétés générales de l'entropie sont

1. L'entropie est une fonction d'état. On peut calculer la *différence* d'entropie entre deux états macroscopique i et f de la façon suivante

$$S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} \Big|_{(eq)} \quad (3.215)$$

où l'indice (eq) nous rappelle que la formule utilisée n'est bonne que si le processus est quasi-statique.

2. L'entropie peut être calculée de façon absolue par la formule

$$S = k_B \ln\Omega.$$

3. Lorsqu'un système isolé change d'un état macroscopique à un autre suite au relâchement d'une contrainte, l'entropie augmente.

$$\Delta S \geq 0. \quad (3.216)$$

4. L'entropie tend vers une valeur finie indépendante des paramètres macroscopiques du système lorsque la température absolue tend vers zéro.

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = S_0 \quad (3.217)$$

5. L'entropie est une *fonction homogène* de ses arguments.

$$\lambda S(E, N, V) = S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) \quad (3.218)$$

6. L'entropie $S(E, V, N, g, H)$ est une fonction concave de ses paramètres macroscopiques mécaniques.

— Lois de la thermodynamique :

0. Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième, ils seront en équilibre thermique l'un avec l'autre.
1. *Il existe une fonction qui ne dépend que de l'état macroscopique appelée énergie interne.* Si le système interagit avec l'extérieur et change d'un état macroscopique à un autre, le changement d'énergie résultant peut s'écrire

$$\Delta \bar{E} = Q - W \quad (3.219)$$

où W est le *travail macroscopique fait par le système* à cause du changement de paramètres extérieurs. La quantité Q *définie* par la relation ci-dessus est la *quantité de chaleur absorbée par le système*.

2. *Il existe une fonction qui ne dépend que de l'état macroscopique appelée entropie* ayant les propriétés suivantes :

- a. Dans un processus où un système isolé thermiquement change d'un état macroscopique à un autre, l'entropie ne diminue jamais, en d'autres mots

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.220)$$

- b. Si le système n'est pas isolé et subit un changement quasi-statique infinitésimal dans lequel il absorbe une quantité de chaleur dQ , alors

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.221)$$

où T est une quantité qui caractérise l'état macroscopique du système et qui s'appelle température absolue.

3. L'entropie S d'un système a la propriété que

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = S_0 \quad (3.222)$$

où S_0 est une constante indépendante de tous les paramètres du système.

— À partir des relations

$$\frac{1}{k_B T(E, V)} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E} \right)_V \quad (3.223)$$

$$\frac{p(E, V)}{k_B T(E, V)} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V} \right)_E \quad (3.224)$$

et de l'expression pour le nombre d'états accessibles d'un gaz parfait,

$$\Omega(E, V) = C V^N E^{3N/2} \quad (3.225)$$

$$\ln \Omega(E, V) = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E + c t e \quad (3.226)$$

3. Lois de la thermodynamique

on déduit pour un gaz parfait

$$E = \frac{3N}{2} k_B T \quad (3.227)$$

ainsi que la "loi de Boyle-Mariotte"

$$p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T \quad (3.228)$$

- En considérant un niveau d'énergie en contact avec un réservoir de chaleur et de particules fermioniques, on trouve que la valeur moyenne du nombre de particules dans ce niveau est donné par la distribution de Fermi-Dirac

$$\bar{n}_F(\epsilon, T, \mu) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1}$$

3.8 Problèmes

Problème 3.1 : Irréversibilité^a

Supposons qu'un système A est placé en contact thermique avec un réservoir A' qui est à une température absolue T' et que A absorbe une quantité de chaleur Q dans ce processus. Montrez que l'augmentation d'entropie du système A dans ce processus satisfait l'inégalité $\Delta S \geq Q/T'$ et que le signe d'égalité ne s'applique que si la température initiale de A diffère de celle de A' infinitésimalement.

^a. Reif, Prob. 3.4

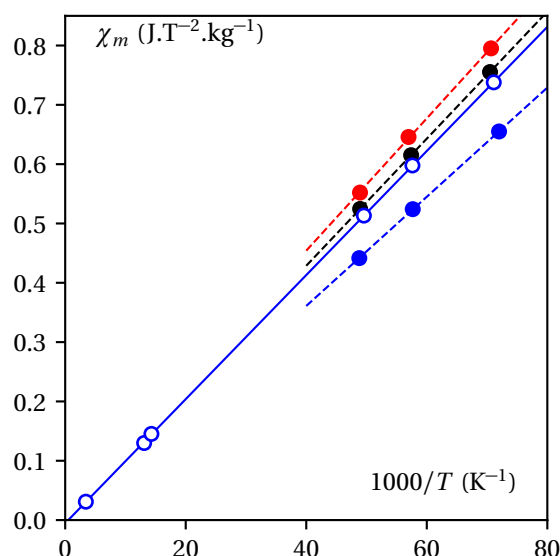


FIGURE 3.8

Susceptibilité magnétique d'un sel ionique (Loi de Curie).

Problème 3.2 : Thermodynamique d'un système de spins^a

Voici des résultats expérimentaux sur lesquels nous reviendrons plus tard dans ce problème après avoir modélisé le système physique auquel ils s'appliquent.

Soit un système isolé composé de N particules localisées de spin $1/2$. Chaque particule a un moment magnétique μ qui peut pointer dans une direction parallèle ou antiparallèle au champ ap-

3. Lois de la thermodynamique

pliqué H . L'énergie du système est donc

$$E = -(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu H$$

où n_{\uparrow} et n_{\downarrow} sont respectivement le nombre de spins alignés parallèlement ou antiparallèlement avec le champ magnétique.

Supposons le nombre total de particule fixe, i.e. $n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = N$. Il y a une incertitude sur l'énergie, ou disons sur la fraction de spins up $\delta n_{\uparrow} \ll N$. Le nombre d'états microscopiques accessibles, tenant compte de l'incertitude, est alors donné approximativement par,

$$\Omega(n_{\uparrow}, N, \delta n) = \frac{N!}{n_{\uparrow}! n_{\downarrow}!} \delta n_{\uparrow}$$

A Justifiez le résultat précédent.

B Réexprimez le résultat précédent en fonction de N , $E/\mu H$ et δE .

C Écrivez une expression pour $\ln \Omega(E/\mu H, N, \delta E)$ en fonction de E . Réécrivez cette expression en appliquant la formule de Stirling dans sa forme la plus simple (sans le $\ln 2\pi N$) et justifiez le fait qu'on peut négliger la dépendance en δE .

D Utilisant l'expression pour $\ln \Omega(E/\mu H, N)$ que vous venez d'obtenir et la définition

$$\beta = \partial \ln \Omega(E/\mu H, N) / \partial E,$$

trouvez la relation entre la température absolue $T = 1/k_B \beta$ et l'énergie totale de ce système.

E Dans quelles circonstances la température peut-elle devenir négative? Notez que c'est le fait que l'énergie ait une borne supérieure dans ce système de spin qui permet cette anomalie. ^b L'«inversion de population» nécessaire pour atteindre les températures négatives peut être faite avec des techniques de résonance magnétique.

F Le moment magnétique total M de ce système est simplement égal à $-E/H$. Utilisant les résultats de d), trouvez M en fonction de μ , H et de $k_B T$ et déduisez-en la susceptibilité magnétique par unité de masse

$$\chi_m = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{1}{Nm} \frac{M}{H} \quad (3.229)$$

où Nm est la masse de la substance.

G Soit $\chi = \partial M / \partial H$. Pour un H donné, trouvez à partir de quelle température cette quantité obéit approximativement à la loi dite de Curie, représentée par la ligne en trait plein passant à travers les points expérimentaux du graphique au début du problème. Ce graphique est pour une poudre de sulfate de cuivre et de potassium, $CuSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$, où le cuivre Cu est l'ion magnétique.

H Expliquez les unités du graphique (pas leur ordre de grandeur, seulement pourquoi des Joules etc. apparaissent).

^a Reif, Probs. 2.4, et 3.2

^b De plus, il n'y a pas de surface adiabatique reliant les températures positives et les températures négatives, ce qui interdit de construire un cycle de Carnot (voir chapitre 4) reliant températures positives et négatives : André-Marie Tremblay, Am. J. Phys. 44, 994-995 (1976)

Problème 3.3 : Changement d'entropie du gaz parfait dans un processus irréversible

Un récipient divisé en deux par une paroi contient N molécules d'un gaz parfait enfermé d'un seul côté de la paroi.

A Calculez la dépendance en énergie E et en volume V de l'entropie de ce gaz parfait, sans vous préoccuper de la valeur absolue de l'entropie. Vous pouvez utiliser le calcul déjà fait au chapitre 2 pour le nombre d'états accessibles dans un gaz parfait.

Un trou est maintenant percé dans la paroi et on laisse le gaz se redistribuer entre les deux côtés du récipient. Le côté du récipient qui était vide au départ a un volume V' .

B Quelle est la probabilité après avoir atteint l'équilibre que le gaz reste du côté où il était initialement?

C Une fois l'équilibre atteint, la température du gaz parfait a-t-elle changé?

D Calculez le changement d'entropie entre l'état initial où tout le gaz était du même côté et l'état final où l'équilibre est atteint. Le résultat ne devrait contenir aucune autre constante que N , k_B , V et V' .

E L'entropie a-t-elle augmenté ou diminué?

F Le processus est-il réversible ou irréversible?

G Exprimez la probabilité calculée en b) en fonction de la différence d'entropie entre l'état macroscopique initial où tout est du même côté et l'état macroscopique final où le gaz s'est réparti entre les deux côtés.

H Obtenez le résultat précédent à l'aide de la formule d'Einstein $P \propto \exp(S/k_B)$.

Problème 3.4 : Mélanges de gaz parfaits ^a

Un système contient deux types de molécules. Il y a N_1 molécules de type 1 et N_2 molécules de type 2. Les molécules interagissent faiblement entre elles, donc elles constituent un mélange de gaz parfaits.

A En utilisant un raisonnement de la mécanique classique, trouvez la dépendance en volume du nombre d'états accessibles $\Omega(E)$.

B Utilisez le résultat précédent pour trouver l'équation d'état du système, c'est-à-dire la relation entre la pression moyenne \bar{p} , le volume et la température.

^a. Reif, Prob. 3.5

3. Lois de la thermodynamique

Problème 3.5 : Détente adiabatique d'un gaz parfait

La formule exacte pour l'entropie d'un gaz parfait *classique* est donnée par

$$S(E, V, N) = N k_B \ln \left[\left(\frac{4\pi}{3} m \frac{E}{N} \right)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B \quad (3.230)$$

À partir de cette expression et des définitions de température et pression dans l'ensemble micro-canonique,

- A** Obtenez la relation $E(T, V, N)$ pour un gaz parfait
- B** Obtenez la loi des gaz parfaits $p(T, V, N)$
- C** Montrez que (pour N fixe) dans un processus quasi-statique adiabatique (*i.e.* à entropie constante) la relation $E V^{2/3} = \text{cst}$ est satisfaite (*c t e* veut dire «constante»). Déduisez-en ensuite la valeur de γ dans l'expression $T V^{\gamma-1} = \text{cst}$ pour un processus adiabatique. Prouvez ensuite que nous avons aussi $p V^\gamma = \text{cst}$ dans un processus adiabatique quasi-statique.
- D** Pour diminuer la température d'un gaz par un processus adiabatique, doit-on augmenter ou diminuer son volume? Utilisez la formule de l'entropie pour prouver votre résultat et expliquez le ensuite physiquement.
- E** Montrez que l'expression ci-dessus pour l'entropie ne respecte pas la troisième loi de la thermodynamique.

Question optionnelle : Comment pouvez-vous expliquer cette anomalie?

Problème 3.6 : Impuretés dans les semi-conducteurs

Certaines impuretés dans les semi-conducteurs peuvent être modélisées par un niveau d'énergie ε en contact avec un réservoir. Ce réservoir peut donner un électron de spin up au niveau d'énergie ($E' = \varepsilon$), ou un électron de spin down ($E' = \varepsilon$), ou aucun électron ($E' = 0$). On néglige le cas où deux électrons de spins opposés occupent le niveau d'énergie car le coût énergétique est trop élevé (à cause de la forte répulsion Coulombienne). En utilisant le même type de raisonnement que celui fait en classe pour la distribution de Fermi-Dirac, montrez qu'en équilibre thermique le nombre moyen d'électrons sur ce niveau d'énergie est donné par

$$\bar{n} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)}$$

où l'énergie du niveau est ε , la température du réservoir est T et le potentiel chimique du réservoir est μ .

Problème 3.7 : Entropie des supraconducteurs à haute température dans la limite $T \rightarrow \infty$

Dans un des modèles les plus populaires des supraconducteurs à haute température, les électrons se déplacent sur un réseau carré d'atomes. De plus, la répulsion entre deux électrons lorsqu'ils sont sur le même atome est tellement grande que la probabilité que deux électrons de spin opposé se trouvent sur le même atome est négligeable. Ce modèle s'appelle le modèle $t - J$. Chaque électron a un spin $1/2$ (*i.e.* peut avoir deux états de moment cinétique interne, $\pm\hbar/2$). À température suffisamment élevée pour que les corrélations dans le mouvement des électrons puissent être négligées, mais pas suffisamment élevée pour que deux électrons de spin opposé puissent occuper le même site atomique, l'entropie est celle qu'on peut calculer en comptant la façon d'arranger N électrons de spin $1/2$ sur N_s sites (atomes) avec au plus un électron par site.

A Calculez l'entropie par site dans cette limite en fonction de $n = N/N_s$ (on suppose $n < 1$). Vous pouvez commencer par placer les N électrons et ensuite tenir compte du fait que leur spin est quelconque. Obtenez le résultat dans la limite où N et N_s sont très grands.

B Montrez qu'on peut identifier une contribution à l'entropie venant du spin et une autre venant de la position des électrons (ce résultat est une des manifestations du phénomène dit de «séparation spin-charge»).

C Trouvez le maximum de l'entropie en fonction de n .

3. Lois de la thermodynamique

CHAPITRE 4

PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES ET MACHINES THERMIQUES

Le chapitre précédent était un chapitre charnière puisque nous avons jeté les bases à la fois de la physique statistique et de la thermodynamique. Le reste de ce cours traite essentiellement de ces deux sujets. Nous avons déjà expliqué qu'en fait la thermodynamique n'est qu'un cas particulier de la physique statistique. Néanmoins, la thermodynamique est un sujet qui a une logique interne propre qu'il est important de comprendre puisqu'elle s'applique à tous les systèmes physiques en équilibre thermique, peu importe le modèle microscopique. Nous prenons donc ici une bifurcation. Les deux prochains chapitres traiteront essentiellement de thermodynamique, alors que les deux derniers seront consacrés plus spécifiquement au calcul à partir de modèles microscopiques.

Dans le présent chapitre, nous étudions plus en détail les paramètres macroscopiques dont nous avons déjà parlé : travail, chaleur, température, entropie etc... Nous connaissons déjà la signification microscopique de ces quantités, mais il reste à comprendre comment, *en pratique* ces quantités sont expérimentalement mesurées. Il s'agit évidemment d'une démarche complètement anti-historique puisque les mesures de la chaleur ont été faites avant sa compréhension microscopique. Néanmoins, il est important de comprendre comment nos notions intuitives de chaleur, de travail et des quantités thermodynamiques en général peuvent être mesurées et reliées aux définitions microscopiques que nous avons données. *Il s'agit d'un pas essentiel dans toute théorie physique.* Le cas de la mécanique quantique est sans doute le plus flagrant. La théorie de la mesure joue un rôle fondamental dans la définition de la théorie elle-même. Dans le cas de la mécanique, force, puissance, potentiel on a aussi dû faire l'objet de discussions. Dans le cas de la thermodynamique, nous avons affaire à des quantités finalement assez abstraites qu'il faut pouvoir relier à des mesures spécifiques sinon nous n'avons pas affaire à une théorie physique, mais simplement à un exercice mathématique.

Nous traitons aussi dans ce chapitre d'un sujet qui a en fait précédé les mesures de chaleur, celui des machines thermiques. Alors que dans le cas de l'électricité les études fondamentales ont précédé les applications industrielles, dans le cas des machines à vapeur c'est l'inverse. La révolution industrielle amorcée par l'utilisation des machines à vapeur était commencée quand, en 1824, Carnot a compris les principes régissant leur efficacité. La première pompe à vapeur de Savery date de 1698 et quand Watt inventa en 1765 la première vraie « machine à vapeur », il avait déjà utilisé bien avant l'idée du réservoir froid dont Carnot allait démontrer la nécessité.¹ Il s'agit donc d'un sujet dont l'importance historique est considérable et qui a finalement motivé le développement de la thermodynamique. De plus, c'est sur la base de la relation de Carnot que Kelvin a finalement proposé

1. Maury, p.56, 57

son échelle de température absolue, comme nous l'avons vu à la fin du chapitre précédent.

À la fin de ce chapitre, vous pourrez donc expliquer comment on mesure le travail, la chaleur, la température absolue, la chaleur spécifique, l'entropie, énumérer des conséquences de la définition absolue de l'entropie et utiliser ce concept pour mettre des limites sur les comportements possibles de la chaleur spécifique, connaître la différence entre un paramètre extensif et un paramètre intensif et prédire les résultats d'expériences simples où des systèmes de chaleur spécifique différente sont mis en contact. Vous pourrez aussi calculer l'efficacité maximale d'une machine thermique et décrire le fonctionnement d'une machine ayant cette efficacité maximale.

4.1 Travail, chaleur et température

Nous commencerons par discuter différentes façons de mesurer l'énergie interne correspondant à un état macroscopique donné en faisant du travail, ou en laissant le système faire du travail. Comme l'énergie interne est une fonction d'état, la chaleur absorbée dans un processus donné pourra ensuite être déduite de la différence d'énergie et du travail fait dans le processus. Nous en viendrons ensuite à la question plus délicate de définir l'échelle absolue de température et à relier chaleur absorbée et augmentation de température par le biais des chaleurs spécifiques.

4.1.1 On peut mesurer l'énergie interne par rapport à une référence en effectuant du travail²

Le travail macroscopique fait par un système est ce qu'il y a de plus facile à trouver. Nous l'avons déjà fait plusieurs fois. En effet, dans le cas d'un gaz dont le volume change par exemple, on peut mesurer la pression à l'aide d'instruments qui peuvent mesurer la force et ensuite diviser par la surface. Le travail fait par le gaz *dans un processus quasi-statique* est donné par

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} p(V, T) dV \quad (4.1)$$

Exemple 4.1

Pour un gaz parfait dont on change le volume à température constante, $p(V, T) = Nk_B T/V$ et l'intégrale est facile à faire (elle donne un logarithme du volume). En général cependant, la température peut varier lorsqu'on change le volume et il faut en tenir compte. Par exemple, pour un gaz parfait subissant une compression sans échange de chaleur avec l'environnement (adiabatique) on a que $S = k_B \ln \Omega \propto k_B N \ln V E^{3/2} + \text{cte}$ comme nous avons vu pour le gaz parfait. Donc, $S = \text{cst}$, implique que $VE^{3/2} = \text{cst}$. Or nous avons prouvé que $E = 3Nk_B T/2$, ce qui veut dire que $S = \text{cst}$ implique $T \propto V^{-2/3}$ durant la compression. Dans ce cas l'intégrale à faire ressemblerait plutôt à $\int_{V_i}^{V_f} p(V, T) dV \propto \int_{V_i}^{V_f} V^{-5/3} dV$.

2. Reif, Sec. 4.1

Remarque 4.1. Lorsque le nombre de particules N est fixe, il reste deux paramètres thermodynamiques indépendants pour une substance homogène comme un gaz ou un liquide. Si on choisit volume V et température T comme indépendants, la pression est déterminée. Dans l'exemple ci-dessus où on fait un changement adiabatique quasi-statique, l'entropie et le volume sont les variables indépendantes. À entropie donnée, la température dépend du volume tel qu'indiqué ci-dessus. On peut aussi dire que la pression dépend du volume comme $V^{-5/3}$ à entropie fixe.

Dans le cas où le système est *thermiquement isolé* la différence d'énergie interne entre deux états macroscopiques i et f donnés s'obtient à partir de la première loi

$$E_f - E_i = -W_{if} \quad (4.2)$$

Ici, W_{if} est le travail fait par le système pour passer de l'état initial i à l'état final f . Cette formule demeure vraie même si le processus n'est pas quasi-statique, en autant qu'il n'y a pas de chaleur absorbée ou émise. Lorsque le processus n'est pas quasi-statique, il n'y a pas en général de formule simple permettant de calculer explicitement le travail parce qu'il faut pouvoir calculer les détails de la dynamique du gaz, un problème beaucoup plus compliqué.

Remarque 4.2. Dans la dernière équation nous n'avons pas indiqué de valeur moyenne sur l'énergie, mais il faut se souvenir que lorsque nous parlons de quantités thermodynamiques à l'équilibre, d'un point de vue statistique nous parlons toujours de valeur moyenne ou de valeur la plus probable.

Il est important de remarquer qu'il n'est possible de mesurer que les *différences* d'énergie. Tout comme l'énergie potentielle, le zéro est arbitraire. Évidemment, il est toujours possible de décider qu'un état macroscopique de référence a une énergie interne $E_i = 0$. Alors l'énergie interne des autres états macroscopiques peuvent être obtenues à partir de

$$E_f = -W_{if} \quad (4.3)$$

Les unités de l'énergie interne sont évidemment le Joule (en S.I.), ou l'erg (en c.g.s.).

Dans l'ensemble microcanonique, l'état d'équilibre dépend seulement des variables E, V, N et des champs externes. Supposons les champs égaux à zéro pour simplifier. En principe alors, on peut calculer l'entropie et en déduire la température qui ne dépend que de ces variables, $T(E, V, N)$. En pratique, ce qu'on connaît plus facilement sur un système sont les variables T, V et N , plutôt que E, V, N . Nous nous proposons donc ici de mesurer $E(T, V, N)$. Cependant, nous ne savons pas encore comment mesurer la température absolue T . Nous avons cependant défini au chapitre précédent les notions de thermomètre et de paramètre thermométrique θ . Nous allons donc mesurer $E(\theta, V, N)$, ce qui nous permettra de mesurer les échanges de chaleur. Nous nous poserons un peu plus loin la question de relier θ à T .

Supposons qu'on fasse un travail sur un système à volume et nombre de particules fixe. Son énergie interne augmentera. Intuitivement, on sait qu'un thermomètre indiquerait une augmentation de température. Continuons cette discussion simplement en donnant des exemples.

Exemple 4.2

Partant d'un état de référence, on peut, à volume et nombre de particules fixes, augmenter l'énergie interne simplement en faisant un travail. Le travail peut par exemple venir d'une roue à hélice actionnée par un poids qui tombe dans le champ gravitationnel, comme à la figure Fig. 4.1. L'augmentation d'énergie interne aura des effets sur la pression, ou sur d'autres quantités physiques mesurables, par exemple la hauteur d'une colonne de mercure. Même si on ne connaît pas encore la relation entre ce «paramètre thermométrique» qu'est la hauteur de la colonne de mercure et la température absolue, il est possible de trouver la relation entre l'énergie interne et le paramètre thermométrique θ en notant le travail nécessaire pour que le paramètre θ atteigne une certaine valeur. C'est la courbe $E(\theta)$ de la Fig. 4.1 (il y a une dépendance en V et N que nous omettons ici de spécifier). Évidemment, l'énergie peut dépendre d'autres choses que θ mais nous allons supposer que tous les autres paramètres sont fixes.

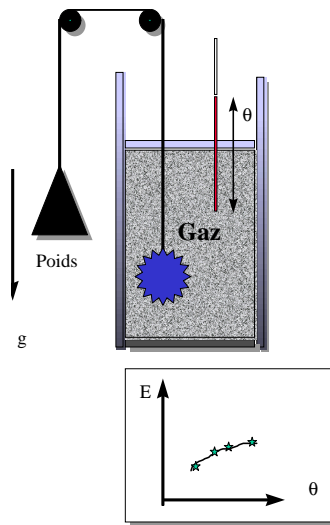


FIGURE 4.1

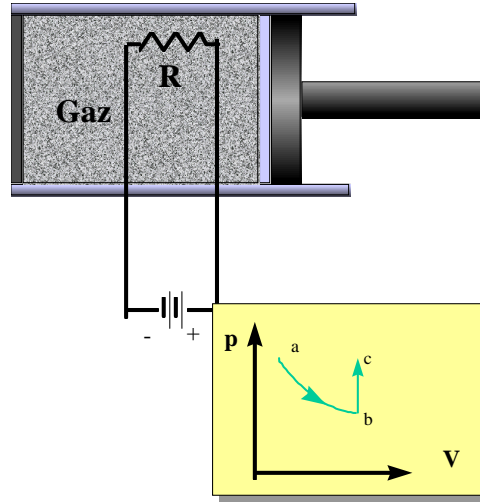
Machine pour trouver une relation entre énergie interne et paramètre thermométrique θ en faisant du travail.

Exemple 4.3

On peut considérer aussi une résistance maintenue à pression constante et isolée thermiquement. On peut faire du travail en y passant un courant électrique et mesurer son état macroscopique à l'aide d'un paramètre thermométrique. Ce paramètre peut être la valeur de la résistance elle-même si celle-ci dépend beaucoup de l'énergie interne. On peut ainsi associer une énergie interne à chaque valeur du paramètre thermométrique. C'est un exemple analogue au premier.

Exemple 4.4

On peut aussi combiner plusieurs approches pour trouver l'énergie interne d'un système. Considérons un gaz contenu dans un récipient cylindrique isolé thermiquement et surmonté d'un piston. On peut utiliser θ , la pression p et le volume V plutôt que θ , N , V pour spécifier l'état macroscopique de ce système. Définissons comme ayant une énergie zéro un état quelconque «a» ayant une pression et un volume donné. On peut trouver l'énergie interne de tous les états macroscopiques indiqués à la Fig. 4.2 de la façon suivante.

**FIGURE 4.2**

Mesure de l'énergie interne à l'aide à la fois du travail fait par le gaz, $\int p dV$ et du travail électrique. Attention, le graphique indique le volume V et non la tension.

a) Le long du segment ab on laisse le gaz se détendre. On peut calculer le travail fait par le gaz dans cette détente en déplaçant le piston et donc l'énergie interne pour chaque point. b) Le long du segment bc on peut augmenter la pression en établissant un contact thermique avec la résistance de l'exemple précédent. On fait alors un travail électrique sur la résistance et pas de travail mécanique puisque le volume est constant. Le travail qu'on fera sur la résistance, w sera plus grand que le changement d'énergie interne $\Delta\epsilon$ de la résistance que nous pouvons mesurer grâce à notre calibration avec notre paramètre thermométrique. La différence $w - \Delta\epsilon$ a été absorbée, sous forme de chaleur, par le gaz. Nous pouvons donc écrire que

$$E_c = E_a - W_{ab} + (w - \Delta\epsilon) \quad (4.4)$$

4.1.2 On peut déduire la chaleur absorbée par un système à l'aide de la connaissance de l'énergie interne initiale, finale et du travail fait dans le processus³

Ayant utilisé les méthodes décrites à la sous-section précédente pour calibrer l'énergie interne d'une substance, il devient possible de déterminer quelle quantité de chaleur est absorbée dans une interaction thermique quelconque. L'énergie absorbée par un système pour aller de l'état i à l'état f , dénotée Q_{if} , est simplement obtenue à partir de

$$Q_{if} = (E_f - E_i) + W_{if} \quad (4.5)$$

où comme d'habitude W_{if} est le travail fait *par* le système pour aller de i à f . Les unités de chaleur sont évidemment elles aussi le Joule et l'erg. En pratique, il y a deux méthodes très utilisées pour mesurer la chaleur.

Mesures directes à partir de W Cette méthode nous ramène en quelque sorte au dernier exemple de la sous-section précédente. Supposons qu'on veuille amener un système A de l'état i à l'état

3. Reif, Sec. 4.2

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

f par contact thermique. Alors, on peut le mettre en contact, disons avec notre résistance, et faire un travail sur la résistance en contact thermique. Si le système A ne fait pas de travail pour aller de i à f , ce travail w va en augmentation de l'énergie interne à la fois de A et de la résistance. Comme on sait mesurer les différences d'énergie interne de la résistance, $\Delta\epsilon$, on a que

$$Q_{if} = E_f - E_i = w - \Delta\epsilon \quad (4.6)$$

Dans le cas où la résistance est beaucoup plus petite que le système étudié A , on pourra généralement négliger $\Delta\epsilon$. On remarque que le travail électrique w qu'on peut calculer à l'aide de la tension et du courant a été entièrement échangé entre la résistance et le gaz sous forme de chaleur.

Comparaisons, ou mélanges Si on connaît l'énergie interne d'un système de référence R en fonction de paramètres thermométriques, il suffit de mettre le système étudié A en contact thermique avec le système de référence. On a alors

$$\Delta E_A + \Delta E_R = Q_A + Q_R = 0 \quad (4.7)$$

ou, comme on connaît $Q_R = \Delta E_R$, on a

$$Q_A = -\Delta E_R \quad (4.8)$$

En pratique, on peut prendre l'eau comme système de référence et y immerger différents corps. Ceci est illustré à la Fig. 4.3.

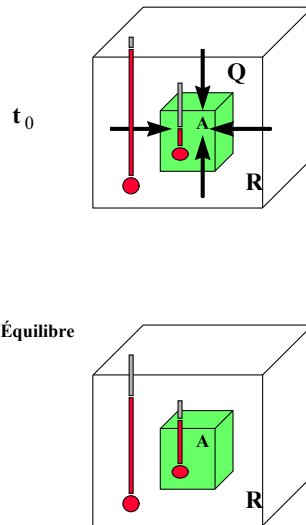


FIGURE 4.3

Mesure de la chaleur absorbée par la méthode des comparaisons.

Au temps t_0 les systèmes ne sont pas en équilibre et de la chaleur passe de l'eau, qui sert de référence R , vers un système A . Lorsque l'équilibre est atteint, les paramètres thermométriques ne changent plus. On connaît l'énergie perdue par l'eau puisqu'on a auparavant calibré le paramètre thermométrique comme ci-haut pour que lui soit associé une énergie interne. En d'autres mots, le changement de température de l'eau peut nous permettre de trouver son changement d'énergie interne et donc celui du système étudié. On peut maintenant aussi

faire un graphique de l'énergie interne du système A en fonction d'un paramètre thermométrique. En principe, toutes ces expériences doivent se faire à volume constant pour qu'on ait pas aussi à tenir compte du travail.

Puisqu'il est utile d'utiliser l'eau comme système de référence, il est aussi utile de définir la calorie en fonction de l'énergie nécessaire pour augmenter la température d'une quantité d'eau donnée d'un certain nombre de degrés. Il nous reste encore aujourd'hui un vestige du *calorique*, ce fluide mystérieux qui expliquait la chaleur, la *calorie*. On définit

Définition 4.1. 1 calorie \equiv 4.1840 joules

La définition suivante de la calorie, une unité maintenant désuète, a été choisie pour correspondre à la définition historique de la calorie :

La calorie est la chaleur nécessaire pour augmenter d'un degré la température d'un gramme d'eau de 14.5°C à 15.5°C à une pression d'une atmosphère.

Remarque 4.3. Notez que la chaleur nécessaire à augmenter la température d'un gramme d'eau pure de 1°C dépend de la température et de la pression.

4.1.3 On peut établir une échelle de température absolue à partir de relations microscopiques ou macroscopiques⁴

Nous savons déjà comment construire différents thermomètres à gaz, à alcool, à résistance. L'échelle de température établie par ces thermomètres est cependant pour le moment quelconque. Il s'agit de la hauteur de l'alcool ou du mercure dans le tube, de la pression du gaz, de la valeur de la résistance ou peu importe. Comment relier ces différents paramètres thermométriques à la température absolue?

La température absolue, écrite en unités d'énergie $k_B T$ entre dans toutes les prédictions théoriques et ne comporte aucun arbitraire. Elle est simplement définie par $[\partial \ln \Omega(E) / \partial E]^{-1}$. De plus, la zéro-tième loi nous dit que si nous trouvons un thermomètre pouvant mesurer la température absolue, alors tous les autres thermomètres peuvent être calibrés à partir de celui-ci. On peut donc déterminer la température absolue à partir de deux types d'approches différentes

- a. *À partir de relations théoriques obtenues de considérations microscopiques et concernant les paramètres macroscopiques d'une substance quelconque.* Par exemple, l'équation d'état $pV = Nk_B T$ est une relation entre l'état macroscopique d'un gaz et sa température absolue. Nous avons aussi vu comme autre exemple en exercice la relation entre l'aimantation d'un système de spin dans un champ magnétique et la température absolue.
- b. *À partir de relations théoriques obtenues de considérations purement macroscopiques.* Par exemple, dans une machine thermique réversible nous verrons plus tard dans ce chapitre que

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.9)$$

4. Reif, Sec. 4.3

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

où Q_1 et Q_2 sont les chaleurs absorbées par deux réservoirs qui sont respectivement aux températures T_1 et T_2 . On peut donc mesurer le rapport de températures absolues en mesurant des rapports de chaleur absorbée. C'est sur ces considérations que Kelvin a basé son échelle de température. De façon plus théorique, si on peut mesurer la chaleur absorbée, on peut trouver la valeur de la température T en imposant que $S_f - S_i$ calculé de la façon suivante $S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f dQ/T$ soit indépendant du chemin pris pour aller d'un point à l'autre. C'est évidemment une définition plutôt théorique.

Remarque 4.4. * Remarquez que cette dernière prescription, pour trouver la température absolue, soit $S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f dQ/T$ indépendant du chemin, ne détermine la température absolue qu'à une constante multiplicative près si on ne connaît pas k_B .

Remarque 4.5. * Il est possible, du moins en principe, de mesurer la température absolue $T(\theta)$ correspondant à un paramètre thermométrique θ quelconque, sans connaître d'expression théorique pour l'équation d'état d'un système.⁵ En effet, partons de la relation valable pour un processus réversible

$$dE = T dS - p dV \quad (4.10)$$

Comme dE est une différentielle exacte, la relation précédente s'écrit aussi

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \quad (4.11)$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (4.12)$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (4.13)$$

L'égalité des dérivées croisées,

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) \quad (4.14)$$

devient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad (4.15)$$

(Ce genre de relation s'appelle une relation de Maxwell. Nous reviendrons sur d'autres relations de Maxwell dans le chapitre suivant). Par hypothèse on ne connaît les quantités thermodynamiques comme volume, pression ainsi de suite, qu'en fonction d'un paramètre thermométrique θ plutôt qu'en fonction de la température absolue T . Cependant il y a une relation univoque $T(\theta)$, qu'on veut découvrir, entre la température et le paramètre thermométrique. Nous allons partir de l'équation (4.15) pour trouver $T(\theta)$. Notre stratégie consiste à exprimer le membre de gauche en fonction d'une quantité directement mesurable et d'exprimer le membre de droite en fonction de $\frac{\partial \theta}{\partial V}$ plutôt que $\frac{\partial T}{\partial V}$. Ceci nous donnera une équation différentielle pour $T(\theta)$ qui n'impliquera que des quantités observables. Allons-y. On écrit le membre de droite de notre équation de base (4.15) sous la forme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{dT}{d\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_S \quad (4.16)$$

5. Adapté de L. Landau et E. Lifchitz, Physique statistique, Éditions Mir, 1967, Sec. 17.

Quant au membre de gauche de l'équation (4.15), on peut le faire correspondre à une quantité ayant un sens physique plus immédiat en remarquant que

$$(T dS)_V = dE = dQ \quad (4.17)$$

Ceci permet de réécrire notre équation (4.15) sous la forme

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_V = -\frac{1}{T} \left[\frac{dT}{d\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_S \right] \quad (4.18)$$

ce qui donne une équation différentielle pour trouver $T(\theta)$ puisque

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} = \frac{d \ln T}{d\theta} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_V}{\left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_S} \quad (4.19)$$

Le membre de droite est exprimé en fonction de quantités mesurables expérimentalement en fonction du paramètre thermométrique θ . En effet, partant d'une température donnée θ , on peut obtenir $\left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_V$ par le changement de pression dp lorsqu'on ajoute une quantité de chaleur dQ à volume constant et on peut mesurer $\left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_S$ par le changement de paramètre thermométrique $d\theta$ correspondant à un changement de volume dV dans un processus adiabatique. L'intégrale du membre de droite détermine le logarithme de la température absolue T à une constante additive près, ce qui correspond évidemment à une constante multiplicative pour la température absolue elle-même. Ceci est conforme à ce que nous avons déjà dit sur l'aspect arbitraire de la valeur de la constante de Boltzmann tant que l'échelle de température n'est pas fixée.

La méthode la plus simple et historiquement la première de déterminer la température absolue, pour des températures qui ne sont pas trop basses, est d'utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. On en tire la conséquence qu'à volume constant

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.20)$$

Le thermomètre à volume constant remonte à Amontons comme nous l'avons discuté au chapitre précédent. Il suffit d'emprisonner un gaz dans un contenant attaché à un tube contenant un liquide comme le mercure. La pression nécessaire à garder le volume du gaz constant se mesure simplement par la différence de hauteur des colonnes de mercure, comme illustré aux Figures (4.4)⁶ (3.3) et (4.5)⁷.

Remarque 4.6. Historiquement c'est Amontons qui a remarqué qu'en extrapolant $p \rightarrow 0$ pour le gaz parfait on pouvait empiriquement déduire l'existence d'une température minimale (la température absolue nulle).

Pour vérifier si nous sommes vraiment dans la limite des gaz parfaits, il suffit de

- Répéter l'expérience avec différents gaz.
- Pour chaque gaz, le rendre de moins en moins dense, en utilisant par exemple un volume de plus en plus grand pour une quantité de gaz donnée, de telle sorte que le rapport p_i/p_f devienne indépendant de la densité du gaz.

6. Brevet élémentaire Fig. 64.

7. Perras, Fig. 327, p.314

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

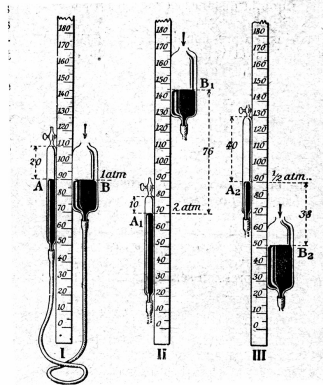


FIGURE 4.4

Vérification de la loi de Boyle-Mariotte. Le tube B à droite est ouvert et subit la pression atmosphérique, alors que le tube A de gauche est fermé. Le gaz du tube A peut être soumis à différentes pressions en mettant le tube B plus haut ou plus bas que le tube A. Le changement de volume est facile à mesurer en lisant la différence de hauteur indiquée sur la règle.

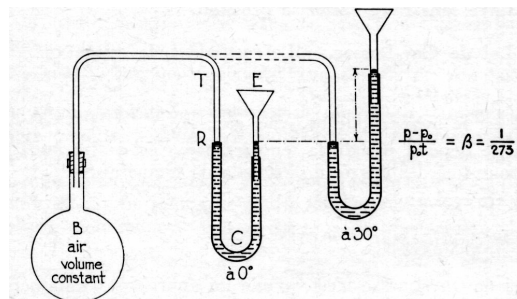
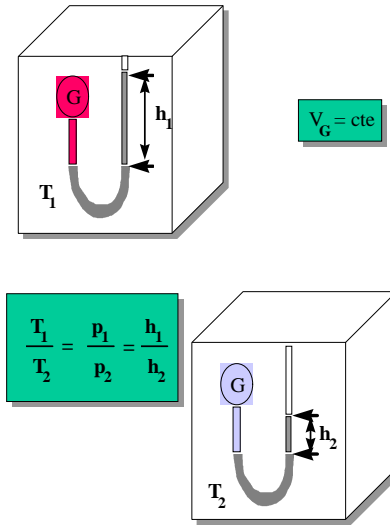


FIGURE 4.5

Thermomètre à volume constant. Lorsqu'on augmente la température, on augmente la hauteur du point E jusqu'à ce que le mercure revienne au point R. Ceci est illustré sur la partie droite de la figure.

**FIGURE 4.6**

Thermomètre à volume constant de Amontons servant à mesurer le rapport des températures absolues. Le rapport des températures absolu est égal au rapport des hauteurs de colonnes de mercure.

Comme cette méthode, ou n'importe quelle autre méthode basée sur une équation d'état, ne peut mesurer que le rapport des températures, ou la valeur de $k_B T$ (Voir le problème du chapitre 3 sur la «Thermodynamique d'un système de spins») et jamais T séparément, il faut choisir arbitrairement la valeur de la température pour *un seul cas* de référence. Toutes les autres températures peuvent alors être reliées à cette température à l'aide du thermomètre à gaz. Pour les basses températures, les systèmes de spins interagissant faiblement peuvent en pratique être plus utiles. Leur équation d'état (reliant moment magnétique, température et champ appliqué) est aussi facile à trouver. (Voir le problème du chapitre 3 sur la «Thermodynamique d'un système de spins».)

Depuis le 16 novembre 2018, la constante de Boltzmann a une valeur fixe dans le système international. Cela veut dire que pour mesurer la température, il faut mesurer une quantité ayant les unités d'énergie et en déduire la température en utilisant k_B .

Définition traditionnelle (démodée) de l'échelle Kelvin

Voici quand même quelques informations sur la façon dont l'échelle Kelvin a été définie en 1954. L'idée est d'avoir une façon facilement reproductible de fixer une température absolue.

Définition 4.2. L'eau pure à son point triple est à une température absolue de $T_t = 273.16\text{K}$ exactement. Le K est le symbole pour le Kelvin. (Il est recommandé de parler de Kelvin seulement, pas de «degré Kelvin»).

Qu'est-ce que le point triple. C'est le point où vapeur d'eau, gaz et glace coexistent. On peut vérifier expérimentalement qu'un changement de pression ou de température nous amène nécessairement dans un état où les trois phases de l'eau ne coexistent pas. Cette définition a l'avantage d'être facilement reproductible et de coïncider avec les plus vieilles définitions.

Remarque 4.7. En pratique, on peut construire la référence de la façon suivante. On met dans un contenant de verre de l'eau pure uniquement, sans air ou autre gaz tel qu'illustré très schématiquement à la figure (4.7).

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

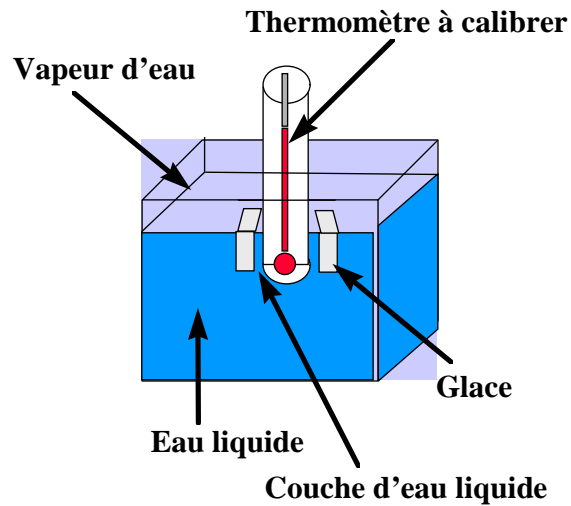


FIGURE 4.7
Calibration d'un thermomètre au point triple de l'eau.

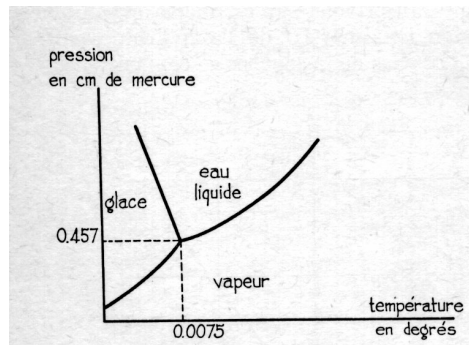


FIGURE 4.8

Point triple de l'eau dans le diagramme de phase $p-T$. Notez que sur cette figure (ancienne) le point triple de l'eau est à 0.0075°C plutôt qu'à 0.01°C comme l'exigent les définitions modernes des échelles Celsius et Kelvin.

À la température ambiante, l'eau condensera pour être en équilibre avec sa vapeur. On refroidit le contenant, fait pour recevoir le thermomètre à calibrer, en le mettant en contact avec une source froide jusqu'à ce que de la glace commence à apparaître. On le laisse ensuite atteindre l'équilibre thermique. Peu importe la quantité relative de glace, vapeur et liquide, si les trois phases coexistent, elles sont au point triple et la température prend la valeur définie ci-dessus. On calibre alors le thermomètre en assignant la valeur $T_t = 273.16 \text{ K}$ au paramètre thermométrique qu'il indique. Nous reviendrons sur la coexistence de phase au chapitre huit. Dans un diagramme de phase, le point triple de l'eau a les coordonnées indiquées à la Fig. 4.8. Notez aussi que le fait qu'il y ait une chaleur latente pour les trois phases au point triple veut dire que même si le système n'est pas parfaitement isolé et absorbe un peu de chaleur, il reste au point triple tant que la glace n'a pas complètement fondu. C'est une méthode «stable» et reproductible pour définir l'échelle Kelvin.

L'échelle de température absolue étant fixée, la valeur de k_B doit être mesurée puisque $k_B T$ a des unités d'énergie et que ces unités sont déjà fixées. Un exemple de quantité impliquant $k_B T$ est l'écart type de la distance parcourue dans un mouvement Brownien. Si on réussit à mesurer k_B de cette manière ou d'une autre, on obtient finalement pour la valeur (National Institute of Standards (NIST) 2006 <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>) de la constante de Boltzmann

$$k_B = 1.380\,650\,4(24) \times 10^{-23} \text{ J/K} . \quad (4.21)$$

Remarque 4.8. Les chiffres entre parenthèse correspondent à l'erreur sur les derniers chiffres lorsqu'on regarde à plus ou moins un écart type de la valeur moyenne citée. (Entre parenthèses à la fin on cite l'erreur relative, en parties par million) Nous adopterons cette convention dans tout ce qui suit. Toutes les valeurs sont celles de la mise à jour des constantes physiques, datant de 2006.

Dans le nouveau système SI, c'est la constante de Boltzman qui est définie et la température du point triple de l'eau qui doit maintenant être mesurée. Ainsi, depuis le 16 novembre 2018,

$$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} .$$

Remarque 4.9. La loi des gaz parfaits à elle seule ne permettait pas de trouver empiriquement la valeur de k_B puisque c'est le produit de k_B avec le nombre d'Avogadro N_a qui entre dans cette loi. En pratique, historiquement, on mesurait la valeur de la constante des gaz, R , en mesurant p , V , T , v où v est le nombre de moles du gaz dont on mesure la pression et le volume à une température donnée. (Une définition (ancienne) de la mole, nous dit que c'est la quantité de molécules contenue dans 22.414 10(19)L de gaz à pression ambiante (101.325 kPa) et à la température de congélation de l'eau pure (273.15 K)). Ces mesures permettent d'obtenir la constante (molaire) des gaz parfaits de la façon suivante

$$R = \frac{pV}{vT} \quad (4.22)$$

On obtenait ainsi par l'expérience (NIST 2006)

$$R = 8.314\,472(15) \text{ J/(K} \times \text{mole)} \quad (4.23)$$

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

Historiquement, au début du siècle, R était connu, mais ni le nombre d'Avogadro ni, évidemment, k_B ne l'étaient. Comme l'existence des molécules n'était pas encore prouvée, c'est le nombre d'Avogadro que beaucoup de personnes convaincues de la théorie atomique cherchaient à mesurer. Les méthodes proposées, par exemple par Einstein, pour trouver le nombre d'Avogadro consistent à faire des mesures de quantités impliquant k_B (e.g. mouvement Brownien) puis de déduire le nombre d'Avogadro à l'aide de la valeur expérimentale de R . La valeur du nombre d'Avogadro (NIST 2006) était donnée par

$$N_a = 6.022\,141\,79(30) \times 10^{23} \text{ molécules/mole} \quad (4.24)$$

Aujourd'hui, le nombre d'Avogadro est fixé dans le système SI à la valeur

$$N_a = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ molécules/mole} \quad (4.25)$$

Remarque 4.10. La pression ambiante est définie comme (101.325 kPa) ou une atmosphère. L'«atmosphère» n'est pas une unité reconnue en S.I.. Le «bar» vaut 100 kPa, donc à peu près une atmosphère. Le *torr* est une autre unité de pression qui correspond à une hauteur de 1 mm de mercure dans l'appareil de Torricelli. (Voir la section d'histoire Sec. 4.4.1).

Comme $k_B T$ est une mesure approximative de l'énergie par degré de liberté, notons aussi qu'une énergie de un électron volt (1 eV) correspond à environ $1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ et donc à une température de $(1.602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}) / (1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}) = 11\,600 \text{ K/eV}$. Il est donc très utile de retenir les approximations suivantes :

$$1 \text{ eV} \approx 11,600 \text{ K} \quad (4.26)$$

et pour la température de la pièce

$$300 \text{ K} \approx \frac{1}{40} \text{ eV} = 25 \text{ meV} \quad (4.27)$$

On définit l'échelle Celsius par $\theta = T - 273.15$. Avec cette définition, le point triple de l'eau est exactement à $\theta = 0.01^\circ \text{C}$. Par contre, l'eau à la pression atmosphérique en présence de sa vapeur saturée (c'est à-dire sans autre gaz) gèle *approximativement* à 0°C et bout *approximativement* à 100°C , ce qui correspond bien à la définition historique du Celsius que nous avons mentionnée dans le chapitre précédent. Avant de connaître l'existence du zéro absolu il fallait définir deux températures pour avoir une échelle de température. C'est pour cela qu'on a utilisé cette approche. Dans la convention moderne, nous n'avons besoin que d'une seule référence, qui en pratique est celle du point triple. L'autre point de référence est le zéro absolu. Il serait incorrect de fixer arbitrairement la valeur de T pour un autre point de référence. En d'autres mots, il n'y a qu'une seule constante arbitraire (k_B) entrant la définition de la température absolue, pas deux. (L'ordonnée à l'origine est zéro).

Remarque 4.11. Dans le système international d'unités (S.I.) les mot «degré» et le symbole $^\circ$ sont omis lorsqu'on parle de Kelvin. Ainsi, on devrait écrire 300 K ou trois cents Kelvin. Par contre, on garde le symbole $^\circ$ pour les degrés Celsius et dans ce cas on ne laisse pas d'espace entre le chiffre et le symbole (22°C).

4.1.4 La capacité calorifique ou la chaleur spécifique sont des propriétés macroscopiques mesurables qui caractérisent la chaleur absorbée par un système en contact thermique lorsque la température absolue est modifiée⁸

Une quantité thermodynamique qui a joué un rôle historique fondamental et qui continue d'être essentielle dans les mesures thermodynamiques est la *capacité calorifique*. Nous avons vu comment mesurer la chaleur. La capacité calorifique est une façon de résumer le résultat de telles mesures.

La capacité calorifique (aussi appelée capacité thermique) est simplement reliée à la chaleur que doit absorber un corps pour que sa température absolue augmente. Pour être plus précis, on définit

$$C_y \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (4.28)$$

Le paramètre y représente l'ensemble des quantités qui sont maintenues constantes lors de l'addition de chaleur dans le système.

La capacité calorifique dépend des paramètres externes maintenus constants lors de l'addition de chaleur. Par exemple, on comprend bien que si on maintient le volume constant pour un gaz lorsque la chaleur est absorbée, alors $dQ = dE$. Par contre, on pourrait maintenir la pression constante et laisser le volume varier en mettant le gaz dans un cylindre à piston libre de se déplacer. Dans ce cas, le volume varie pendant qu'on met de la chaleur de telle sorte qu'une partie de l'énergie va en travail. Plus précisément, dans le cas quasi-statique $dQ = dE + p dV$. Pour une quantité de chaleur fixe dQ , on aura donc que l'énergie interne changera moins dans le dernier cas que dans le premier, ce qui veut dire aussi que la température augmentera moins. On a donc établi physiquement, par ces considérations très générales, que pour un gaz,

$$C_p > C_V \quad (4.29)$$

Il est clair que la capacité calorifique d'un système *macroscopique* est simplement proportionnelle à sa taille. En effet, si le système est deux fois plus gros, cela prendra deux fois plus d'énergie pour augmenter sa température de la même valeur. On définit donc en général une quantité qui est indépendante de la taille du système et qui est caractéristique de la substance étudiée. Il s'agit de la *chaleur spécifique molaire*

$$c_y \equiv \frac{1}{\nu} C_y \equiv \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (4.30)$$

où ν est le nombre de moles dans la substance. Les unités de cette quantité sont $JK^{-1}mole^{-1}$. On définit aussi la *chaleur spécifique par kilogramme*

$$c'_y \equiv \frac{1}{m} C_y \equiv \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (4.31)$$

où m est la masse du système. Les unités de cette quantité seront $JK^{-1}kg^{-1}$.

Remarque 4.12. La «chaleur spécifique» est en un certain sens la «capacité calorifique spécifique», ou normalisée. En pratique on utilise toujours le terme «chaleur spécifique».

8. Reif, Sec. 4.4

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

Dans le cas où tous les paramètres externes pouvant permettre au système de faire du travail sont maintenus constants, la chaleur spécifique est directement reliée à l'énergie interne. Dans le cas d'un gaz par exemple

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4.32)$$

Dans le cas d'un processus quasi-statique quelconque, $dQ = T dS$, on a que

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y \quad (4.33)$$

Cependant

$$C_y \neq \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_y \quad (4.34)$$

à moins que les paramètres y gardés constants soient tels que le système ne puisse pas faire de travail. Dans notre exemple de ci-dessus, si le volume est maintenu constant alors le changement d'énergie interne par unité de température est relié directement à la capacité calorifique, mais si la pression est maintenue constante, alors ce n'est pas le cas parce que le système peut faire du travail aussi en absorbant de la chaleur : $dQ = dE + dW$.

Nous avons déjà mentionné la méthode des mélanges pour mesurer la quantité de chaleur absorbée par un système. Historiquement, c'est l'eau qui était le point de référence le plus utile. Retournant à la définition de la calorie donnée plus haut, on voit que la *chaleur spécifique* de l'eau est donc d'environ une calorie par gramme par degré.

Exercice 4.1

Estimez l'énergie que vous devez dépenser pour monter deux étages. Sachant qu'un régime alimentaire normal correspond à quelques milliers de calories alimentaires par jour, trouvez si la calorie et la calorie alimentaire sont deux unités d'énergie identiques.

Exemple 4.5

On peut utiliser notre connaissance de la chaleur spécifique des substances pour prédire le changement de température qui se produira lorsque ces substances seront mises en contact. À l'inverse, on peut utiliser ces changements de température pour déterminer les chaleurs spécifiques. En effet, pour un échange de chaleur quasi-statique infinitésimal entre deux substances A et B par la méthode des mélanges, on a

$$dQ_A + dQ_B = 0 \quad (4.35)$$

Supposons qu'on connaisse la chaleur spécifique de la substance A . Nous supposons qu'il s'agit d'une des chaleurs spécifiques mentionnées ci-haut sans écrire d'indice pour simplifier la notation. En mesurant la différence de température, on peut mesurer la chaleur absorbée par A puisque nous pouvons écrire, en utilisant la définition de la capacité calorifique,

$$dQ_A = C^A dT^A \quad (4.36)$$

Cette capacité calorifique à son tour ne dépend que de la chaleur spécifique par gramme et de la quantité de matière considérée, soit

$$dQ_A = C^A dT^A = m_A c'_A dT^A \quad (4.37)$$

Supposons que les températures initiale T_i^A et finale T_f^A de la substance A soient près l'une de l'autre. Alors,

l'équation précédente se réécrit

$$\delta Q_A = m_A c'_A (T_f^A - T_i^A). \quad (4.38)$$

En utilisant la conservation de l'énergie, $\delta Q_A + \delta Q_B = 0$, on a donc, lorsque les températures initiale et finale de la substance B sont, elles aussi, près l'une de l'autre

$$m_B c'_B (T_i^B - T_f^B) = m_A c'_A (T_f^A - T_i^A) \quad (4.39)$$

ce qui nous donne pour la chaleur spécifique du système B ,

$$c'_B = c'_A \frac{m_A}{m_B} \frac{(T_f^A - T_i^A)}{(T_i^B - T_f^B)} \quad (4.40)$$

Évidemment, on attend normalement que l'équilibre soit atteint, ce qui veut dire que $T_f^A = T_f^B$.

Exemple 4.6

Dans le cas où les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température, le résultat du premier exemple peut s'appliquer à de grands écarts de température. Si on suppose les chaleurs spécifiques connues, on peut trouver la température finale étant donné les températures initiales et les quantités de substances A et B impliquées

$$T_f = \frac{c'_B m_B T_i^B + c'_A m_A T_i^A}{c'_B m_B + c'_A m_A} \quad (4.41)$$

Exemple 4.7

Lorsque les chaleurs spécifiques dépendent de la température, il faut procéder par intégration. Par exemple $Q_A + Q_B = 0$ devient

$$\int_{T_i^A}^{T_f^A} m_A c'_A(T) dT + \int_{T_i^B}^{T_f^B} m_B c'_B(T) dT = 0 \quad (4.42)$$

Le processus d'équilibration lui-même dans ce cas-ci n'a pas besoin d'être quasi-statique si le volume est maintenu constant puisque, alors, la chaleur absorbée est égale à l'énergie interne qui est une fonction d'état.

4.2 Entropie

Nous savons déjà que l'entropie est une fonction d'état. Mais on ne peut pas la mesurer directement. Ce qu'on peut mesurer directement, ce sont des quantités qui sont reliées aux dérivées de l'entropie, comme la température. C'est donc remarquable que l'existence de l'entropie ait été découverte avant qu'on en comprenne l'origine microscopique.

Comme nous l'avons déjà discuté au chapitre trois, l'entropie peut être obtenue de l'expression

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \bigg|_{eq} \quad (4.43)$$

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

en faisant l'intégrale sur un parcours quasi-statique, c'est-à-dire un parcours où nous procédons suffisamment lentement pour que le système soit toujours arbitrairement près de l'équilibre. Sur ce parcours il est en général nécessaire de faire

- a) un travail, par exemple en changeant le volume d'un piston, ou/et
- b) de mettre en contact le système avec différents réservoirs de chaleur à des températures très près de la température de notre système.

Ainsi, partout sur le parcours la température est bien définie, et dQ peut être mesurée sans ambiguïté. Dans ce qui suit, nous verrons comment cela se fait simplement en utilisant l'information sur la chaleur spécifique et comment on peut tirer profit de la troisième loi pour extraire des conséquences intéressantes sur les chaleurs latentes ou les comportements basse-température de la chaleur spécifique.

4.2.1 À partir de la capacité calorifique, on peut calculer le changement d'entropie lors du passage d'un état macroscopique à l'autre $S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)}{T} dT \Big|_{eq}$. On introduit aussi la notion de transfert de chaleur réversible⁹

Supposons qu'un gaz soit maintenu à volume constant pendant que je change sa température. On sait d'après notre définition de la capacité calorifique que pour un processus quasi-statique

$$dQ = C_V(T) dT \quad (4.44)$$

En substituant ce résultat dans la formule générale Éq.(4.43) reliant entropie et chaleur absorbée, on peut calculer le changement d'entropie

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)}{T} dT \Big|_{eq} \quad (4.45)$$

Ce résultat nous montre donc comment relier une mesure purement macroscopique, soit celle de la chaleur spécifique, à une quantité fondamentale, l'entropie, qui ne dépend que de la nature des niveaux d'énergie d'un système. Ces niveaux d'énergie peuvent être calculés, ou obtenus d'autres mesures comme des mesures spectroscopiques.

Exemple 4.8

Retournons à l'exemple discuté dans la section précédente, soit celui de deux systèmes initialement à des températures différentes et mis en contact thermique. Le processus n'est pas nécessairement quasi-statique puisque la chaleur peut être échangée rapidement. Comme l'entropie est une fonction d'état, il est cependant tout à fait correct de calculer le changement d'entropie à l'aide des chaleurs spécifiques de la façon suivante

$$\Delta S_A = \int_{T_i^A}^{T_f^A} \frac{m_A c_A'(T)}{T} dT \quad (4.46)$$

9. Reif, Sec. 4.5

Dans cette formule, on imagine qu'on se déplace d'un réservoir de chaleur à l'autre pour absorber ou émettre la chaleur et que chaque réservoir de chaleur a une température seulement infinitésimalement plus basse ou plus haute que la température à laquelle se trouve le système (plus basse ou plus haute selon que la chaleur est prise du système ou donnée au système. Voir aussi la remarque «Transfert de chaleur réversible» ci-dessous). Dans le cas particulier où la chaleur spécifique peut être approximée par une constante sur l'intervalle de température qui nous intéresse, on peut faire les calculs facilement. Entre autres, on peut vérifier qu'il y a augmentation d'entropie dans le processus d'atteinte d'équilibre thermique lorsque les températures de départ sont différentes. Allons-y pour le calcul. Le changement d'entropie s'obtient en faisant l'intégrale pour chaque substance de la température initiale jusqu'à la température finale commune, ce qui nous donne, dans le cas où c'_A et c'_B sont indépendants de la température,

$$\Delta S_A + \Delta S_B = m_A c'_A \ln \left(\frac{T_f}{T_i^A} \right) + m_B c'_B \ln \left(\frac{T_f}{T_i^B} \right) \quad (4.47)$$

Or, nous avons l'inégalité mathématique suivante

$$\ln y \geq 1 - \frac{1}{y} \quad (4.48)$$

où le signe d'égalité n'est valable que pour $y = 1$. La preuve sera faite ci-dessous. On continue le problème qui nous intéresse en lui appliquant ladite inégalité ce qui donne

$$\Delta S_A + \Delta S_B \geq m_A c'_A \left(1 - \frac{T_i^A}{T_f} \right) + m_B c'_B \left(1 - \frac{T_i^B}{T_f} \right) \quad (4.49)$$

Or, le membre de droite peut se réécrire (cf aussi Éq.(4.39))

$$\frac{1}{T_f} [m_A c'_A (T_f - T_i^A) + m_B c'_B (T_f - T_i^B)] = \frac{1}{T_f} (Q_A + Q_B) \quad (4.50)$$

$$= 0 \quad (4.51)$$

Nous avons donc prouvé l'inégalité

$$\Delta S_A + \Delta S_B \geq 0 \quad (4.52)$$

Le signe d'égalité s'applique lorsque $T_i^A = T_f$, $T_i^B = T_f$ c'est à-dire lorsque dès le départ les systèmes étaient à l'équilibre thermique. Ceci confirme de façon macroscopique ce que nous avons discuté maintes fois, c'est-à-dire que le contact thermique entre systèmes à des températures différentes constitue un processus irréversible. Cependant, lorsque les températures ne diffèrent que de façon infinitésimale, le transfert de chaleur peut être considéré comme réversible au premier ordre en infinitésimal dT , tel que discuté dans la remarque qui suit.

Preuve de l'inégalité : $\ln y \geq 1 - \frac{1}{y}$. Soit

$$f(y) = \ln y + 1/y \quad (4.53)$$

La preuve se fait en montrant que la fonction a un seul minimum situé à $y = 1$. Calculons donc la dérivée

$$\frac{df(y)}{dy} = \frac{1}{y} - \frac{1}{y^2} = 0 \quad (4.54)$$

Il y a trois solutions à cette équation, $y = \pm\infty$ et $y = 1$. Or,

$$\frac{d^2 f(y)}{dy^2} = -\frac{1}{y^2} + \frac{2}{y^3} \quad (4.55)$$

$$\left. \frac{d^2 f(y)}{dy^2} \right|_{y=1} = 1 \quad (4.56)$$

$$\left. \frac{d^2 f(y)}{dy^2} \right|_{y=\pm\infty} = 0^- \quad (4.57)$$

Cette dernière équation est une conséquence du fait que

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \left| \frac{1}{y^2} \right| \gg \lim_{y \rightarrow \infty} \left| \frac{1}{y^3} \right| \quad (4.58)$$

Il n'y a donc qu'un seul minimum, celui où la dérivée seconde est positive à $y = 1$ et la valeur de la fonction au minimum est $f(1) = 1$. (Nous sommes bien heureux de ne pas avoir à considérer le cas $y = -\infty$ qui nous aurait forcé à prendre le logarithme d'un nombre négatif!) C.Q.F.D.

Transfert de chaleur réversible : Si on place un système A à la température $T_R + dT$ en contact avec un réservoir de chaleur de température T_R alors, en négligeant la dépendance en température de la chaleur spécifique, on obtient pour le changement d'entropie,

$$\Delta S_A + \Delta S_R = m_A c'_A \ln \left(\frac{T_R}{T_R + dT} \right) + \frac{Q_R}{T_R} \quad (4.59)$$

$$\sim m_A c'_A \left(\frac{-dT}{T_R} \right) + \frac{Q_R}{T_R} \quad (4.60)$$

$$= 0. \quad (4.61)$$

Dans la deuxième ligne, nous avons utilisé le fait que dT est infinitésimal pour faire le développement du logarithme et dans la dernière ligne, nous avons utilisé la conservation de l'énergie, c'est-à-dire le fait que la chaleur absorbée par le réservoir, Q_R est égale en grandeur et de signe opposé à la chaleur absorbée par le système A , soit $-m_A c'_A dT$. En conclusion, on observe qu'en mettant un système en contact avec un réservoir de chaleur dont la température ne diffère que de façon infinitésimale de la température du système, on peut faire un transfert de chaleur de façon réversible. (Ceci est discuté aussi entre autres dans le problème, (4.7)). Cela est utilisé entre autres dans le cycle de Carnot que nous verrons plus loin dans ce chapitre. Notez que si la chaleur spécifique dépend de la température, on peut généraliser la preuve en faisant un développement en série de Taylor de la chaleur spécifique.

Remarque 4.13. *Le raisonnement qui précède fonctionne bien pour les substances à température élevée. Près du zéro absolu cependant, la chaleur spécifique s'annule à $T = 0$ comme nous allons le voir ci-dessous. Dans ce cas, le terme constant dans le développement de Taylor s'annule et la preuve ci-dessus ne fonctionne plus. Les échanges de chaleur avec un réservoir sont toujours irréversibles près du zéro absolu.*

4.2.2 Comme l'entropie tend vers une constante indépendante des paramètres externes à $T = 0$, on en déduit entre autres que la chaleur spécifique s'annule à $T = 0$. Comme l'entropie est maximale à l'équilibre, la chaleur spécifique est positive¹⁰

La troisième loi de la thermodynamique nous dit que l'entropie à température nulle atteint une limite indépendante des paramètres externes du système. De plus cette limite est presque toujours

10. Reif, Sec. 4.6

égale à zéro, c'est-à-dire que le niveau d'énergie fondamental est généralement unique. On peut utiliser ce résultat pour extraire des conséquences physiquement intéressantes. Par exemple, l'énoncé suivant

La chaleur spécifique de toutes les substances macroscopiques s'annule lorsque la température approche le zéro absolu.

Preuve : La preuve de cet énoncé est très simple. On sait déjà de ci-dessus que

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)}{T} dT \Big|_{eq} \quad (4.62)$$

donc, pour que l'entropie prenne une valeur finie lorsque $T_f = 0$ ou $T_i = 0$, il faut que l'intégrale converge, ce qui n'est possible que lorsque, par exemple,

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) \sim T^\alpha \quad ; \quad \alpha > 0 \quad (4.63)$$

Autrement dit, la chaleur spécifique doit absolument s'annuler lorsque la température tend vers le zéro absolu autrement il y a divergence de l'intégrale qui nous donne l'entropie. C.Q.F.D.

Remarque 4.14. *L'inaccessibilité du zéro absolu est une conséquence pratique de l'annulation des chaleurs spécifiques lorsque la température tend vers zéro. En effet, en se souvenant de la définition de la chaleur spécifique sous la forme $C_V(T) = (\partial Q / \partial T)_V$ on voit que $C_V(0) = 0$ veut aussi dire qu'un changement de température infinitésimal à $T = 0$ peut se produire sans qu'il y ait de chaleur absorbée. Ou encore, une absorption infinitésimale de chaleur produit un grand changement de température! Ces résultats se comprennent bien en écrivant $(\partial Q / \partial T)_V$ comme un rapport de différences finies.*

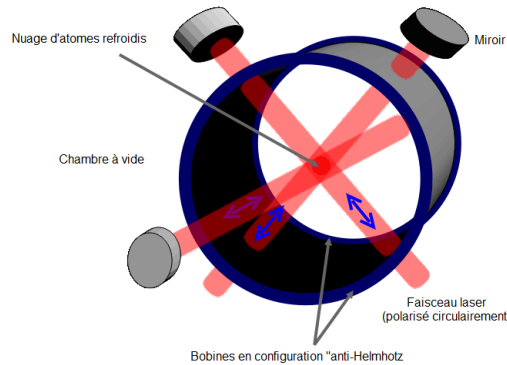


FIGURE 4.9

Piège magnéto-optique pour refroidir des atomes (source : wikipédia). L'enceinte est en verre (1). Les atomes sont soumis à l'action de faisceaux laser (2) qui se croisent au centre et qui ralentissent les atomes en leur faisant absorber des photons lorsqu'ils ne sont pas au repos. Deux bobines de fil (3) parcourues par des courants opposés créent un champ magnétique inhomogène qui est nul au centre de la cellule et augmente lorsqu'on s'en éloigne. L'ensemble des forces concentre les atomes (4) au centre de la cellule (5).

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

Remarque 4.15. On atteint avec des moyens cryogéniques relativement standards des températures de l'ordre du millikelvin. À Sherbrooke par exemple, des températures de 30mK sont souvent utilisées dans les laboratoires des professeurs Michel Pioro-Ladrière, Bertrand Reulet et Louis Taillefer. Les records de températures les plus basses qu'on puisse atteindre aujourd'hui sont de l'ordre de la dizaine de nanokelvins mais les moyens utilisés court-circuitent complètement les moyens de réfrigération standard. Ces températures ne sont possibles que grâce à des appareils qui ont commencé à être développés au milieu des années 1980.¹¹ En gros, on met les atomes dans des pièges où ils sont ralentis un par un par des faisceaux laser qui forment une «mélasse optique». L'idée fondamentale est d'utiliser des laser accordés à des fréquences très précises très près d'une transition quantique permise de l'atome. Si l'atome se déplace, l'effet Doppler place la transition exactement à la fréquence laser et l'atome absorbe des photons, ce qui le fait reculer. La seule façon pour lui de ne pas absorber de photons est d'être tranquille et de ne pas bouger! Ceci est illustré à la figure (4.9).

L'invention de cette méthode et de nombreux raffinements nécessaires pour piéger et refroidir des atomes a été récompensée par le prix Nobel de physique 1997.¹² Les récipiendaires ont été deux américains et un français, Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji et William D. Phillips.

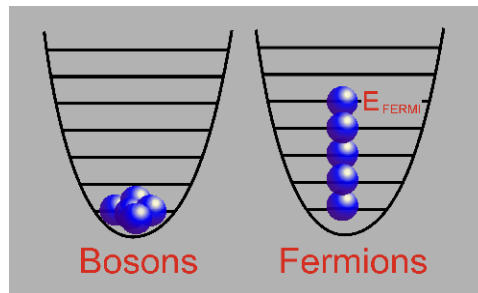


FIGURE 4.10

Les bosons peuvent tous occuper le même niveau d'énergie. On a condensation de Bose-Einstein lorsqu'une quantité macroscopique de bosons occupe le niveau fondamental. Les fermions par contre obéissent au principe d'exclusion de Pauli et ne peuvent se retrouver dans le même état.

Remarque 4.16. * Les constituants de base de la matière peuvent être classés en deux catégories, les fermions, de spin demi-entier, et les bosons, de spin entier (Figure (4.10)). Les bosons peuvent occuper tous le même niveau d'énergie, mais le principe de Pauli interdit aux fermions de se retrouver dans le même état. Lorsqu'un gaz est suffisamment refroidi, les effets quantiques deviennent importants.

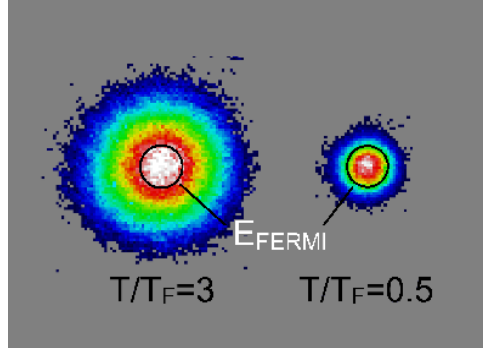
Grâce à des dispositifs de refroidissement du type décrit ci-dessus, on a pu refroidir des gaz d'atomes à des températures telles que les effets quantiques deviennent importants. Ainsi, pour des atomes ^{87}Rb , qui sont de type boson, on a pu observer en 1995 la «Condensation de Bose-Einstein»¹³, un phénomène qui donne lieu à la superfluidité de l'hélium et dont la présence dans les gaz de bosons avait été prévue par Einstein en 1925. En 1999¹⁴ c'est un gaz de ^{40}K , où les atomes sont de type fermion,

11. Pour une lecture facile sur le sujet, voir l'article de Claude Cohen-Tannoudji dans *Science et Vie*, Vol. 192, p.126 (Sept. 1995).

12. <http://www.us.nobel.se/announcement-97/physics97.html>

13. Pour la découverte, voir Anderson *et al.* *Science*, **269**, 198 (1995). Aussi, D. S. Jin, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, et E. A. Cornell, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 420 (1996), contient des développements récents sur ce problème.

14. Une description simple apparaît à l'adresse <http://www.aip.org/physnews/figs/html/fermi.htm>. La découverte est par B. DeMarco et D.S. Jin dans le numéro du 10 Septembre 1999 de la revue *Science*.

**FIGURE 4.11**

Le gaz dans cette image était initialement piégé dans un champ magnétique. Les images montrent le gaz, 15ms après avoir été relâché du piège. Le gaz le plus chaud, à gauche contenait 2.5×10^6 atomes de ^{40}K à $T = 2.4\mu\text{K}$. ($\mu\text{K} = 10^{-6}\text{K}$) Le gaz plus froid, à droite, contenait 7.8×10^5 atomes à $T = 290\text{nK}$. ($\text{nK} = 10^{-9}\text{K}$). Les images sont en fausses couleurs, le blanc signifiant les régions de haute densité et le bleu/noir les régions de basse densité. À $T = 0$, tous les atomes seraient à l'intérieur du rayon marqué E_{Fermi} dans chaque nuage.

qu'on a pu refroidir suffisamment pour observer la formation d'une surface de Fermi, tel qu'illustré à la figure (4.11). Il est à noter que les gaz dont on parle ici sont extrêmement dilués, en fait ils sont environ 10^{-5} fois moins dense que l'air. Et l'air est environ 10^{-5} moins dense qu'un solide!

La mécanique *classique* prédit des chaleurs spécifiques qui peuvent être constantes jusqu'à $T = 0$. Par exemple, pour le gaz parfait, $C_V = \partial E / \partial T = \partial \left(\frac{3}{2} N k_B T \right) / \partial T = \frac{3}{2} N k_B$. Ce résultat n'est qu'une autre façon de dire que la mécanique classique ne connaît rien de la troisième loi. L'existence d'un état fondamental est une conséquence de la mécanique quantique. La discussion sur les bosons et les fermions qu'on peut retrouver ci-dessus montre ce qui arrive à un gaz parfait lorsqu'on le refroidit suffisamment. Il ne se comporte plus du tout comme un gaz parfait classique. Il condense dans un seul état quantique s'il est fait de bosons et il forme une "mer de Fermi" s'il est fait de fermions. Les gaz parfaits quantiques seront plus amplement discutés à la session prochaine.

Une autre conséquence de nos connaissances microscopiques sur l'entropie est la suivante. Nous avons déjà prouvé que l'entropie prise comme fonction de l'énergie à volume constant devait être maximale. De ceci, nous avons déduit que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V > 0 \quad (4.64)$$

ou

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V > 0$$

Utilisant la première loi, nous pouvons réécrire cette dernière inégalité sous la forme

$$C_V > 0 \quad (4.65)$$

Comme $C_p > C_V$, nous avons que toutes les chaleurs spécifiques sont positives. Nous reviendrons au chapitre cinq sur ce type d'inégalités qui sont des conséquences de ce qu'on appelle générale-

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

ment *la stabilité thermodynamique*, c'est-à-dire la condition que l'entropie d'un système microcanonique doit être maximale à l'équilibre lorsque prise comme fonction de paramètres macroscopiques qui peuvent fluctuer.

Nous terminons avec deux exemples d'application de la définition absolue de l'entropie

Exemple 4.9

Considérons un amas de N spins pouvant prendre la valeur ± 1 . Dans l'état fondamental, tous les spins sont alignés pour minimiser leur énergie dans le champ magnétique ambiant. Il n'y a donc qu'un seul état et

$$S(T=0) = k_B \ln(1) = 0 \quad (4.66)$$

Par contre, à température infinie chaque spin peut prendre une orientation quelconque. On a donc, $\Omega(T=\infty) = 2^N$ et

$$S(T=\infty) = k_B \ln 2^N = N k_B \ln 2 \quad (4.67)$$

Ceci veut dire que

$$\int_0^\infty \frac{C(T')}{T'} dT' = N k_B \ln 2 \quad (4.68)$$

Ce résultat est valable quelle que soit la dépendance en température de la chaleur spécifique. Il se peut aussi qu'il y ait des interactions dans le système qui donnent des états ferromagnétiques, ou différentes phases magnétiques. Dans tous les cas, la formule ci-dessus s'applique.

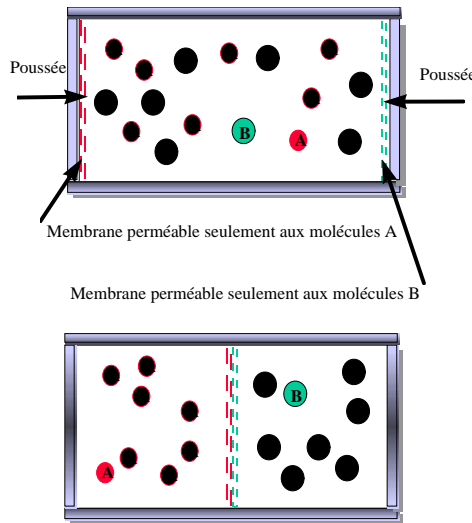


FIGURE 4.12

Séparation de deux gaz à l'aide de deux membranes semi-perméables.

Exemple 4.10

Considérons un système formé de molécules de PbS qui sont formées de deux atomes, le plomb et le soufre. On considère ensuite un autre système formé du même nombre d'atomes de plomb et du même nombre d'atomes de soufre, mais tenus à l'écart dans des contenants séparés. L'entropie de ces deux systèmes à température nulle est égale puisque dans les deux cas elle s'annule. En pratique, on atteint des

températures très basses où la seule entropie qui reste est celle associée aux spins nucléaires, qu'on peut considérer comme indépendants. Comme ceux-ci sont les mêmes dans les deux systèmes considérés, on peut encore dire que l'entropie de ces deux systèmes est identique à la température la plus basse qu'il est possible d'atteindre en laboratoire

$$S^{(PbS)}(T \rightarrow 0) = S^{(Pb+S)}(T \rightarrow 0) \quad (4.69)$$

Si on connaît les chaleurs spécifiques de ces deux systèmes, on peut donc prédire des choses sur les processus quasi-statiques nécessaires pour transformer des molécules de PbS à une température donnée en deux systèmes d'atomes Pb et S séparés. En effet, puisque les valeurs de l'entropie à basse température sont identiques, on peut écrire

$$S^{(PbS)}(T) - S^{(Pb+S)}(T) = \int_0^T \frac{C^{(PbS)}(T')}{T'} dT' - \int_0^T \left[\frac{C^{(Pb)}(T')}{T'} + \frac{C^{(S)}(T')}{T'} \right] dT' \quad (4.70)$$

Pour faire la transformation de PbS à Pb et S séparés, on procède comme suit : a) Chauffer le PbS lentement pour le vaporiser en molécules puis pour que les molécules se dissocient en atomes de Pb et S séparés. b) Passer les gaz dans des membranes semi-perméables qui permettent la séparation de Pb et de S dans des partitions différentes, ce qui nécessite un travail et de la dissipation. Ce processus se fait de la façon indiquée sur la figure (4.12).

c) Refroidir les atomes pour retourner à la température de départ. Tout le long du parcours, fait quasi-statiquement, on peut calculer $\int dQ/T$. Le résultat de ces mesures à haute température devrait être identique à la différence d'entropie obtenue des chaleurs spécifiques mesurées seulement entre 0 et T .

Reif discute d'un autre exemple avec l'étain blanc et l'étain gris, mais nous n'avons pas le temps de nous y attarder. Il est intéressant à lire!

Remarque 4.17. Dans un processus irréversible, l'entropie n'est pas toujours associée à l'échange de chaleur. C'est clair dans le cas qu'on peut illustrer par la dernière figure. Supposons que les deux gaz séparés aient la même température, la même pression, la même énergie moyenne. Si on enlève la membrane les séparant, les deux gaz se mélangent à énergie constante. Pour des gaz parfaits, il n'y a pas de changement de température ou d'échange d'énergie moyenne entre les gaz. Néanmoins, l'entropie du système a maintenant augmenté. On dit qu'il y a une entropie de mélange. Il suffit de compter les états accessibles pour s'en convaincre. Pour mesurer la différence d'entropie entre l'état initial et l'état final, on peut utiliser un processus quasi-statique pour retourner à l'état initial : En appuyant sur les membranes perméables à l'une ou l'autre des molécules seulement, on fait un travail. Pour éviter que la température augmente à cause du travail qu'on fait sur les gaz, on met le système en contact avec un réservoir de chaleur à une température infinitésimalement plus basse. Ce dernier échange de chaleur étant réversible, l'entropie totale de l'univers ne change pas, mais évidemment il y a de la chaleur qui passe du système au réservoir, correspondant à un changement d'entropie $\Delta S = Q/T$ pour le réservoir. L'entropie du réservoir a augmenté et donc celle de l'état initial mélangé était plus élevée que celle de l'état final où les gaz sont séparés.

4.3 Un paramètre intrinsèquement intensif, comme T ou p , est indépendant de la taille du sous-système qu'on utilise pour le mesurer¹⁵

On remarque qu'il y a deux types de paramètres qui spécifient l'état macroscopique d'un système. Supposons qu'on sépare un système macroscopique en deux parties à l'aide d'une partition. Si y est un paramètre macroscopique pour le système global et y_1 et y_2 sont les valeurs correspondantes pour chacun des sous-systèmes après leur division par une partition, alors il y a deux possibilités

1. Paramètre extensif : Si y est un paramètre extensif, alors

$$y = y_1 + y_2 \quad (4.71)$$

Par exemple, l'énergie totale d'un système est la somme des énergies des sous-systèmes. Comme nous l'avons discuté précédemment, ceci néglige la partie de l'énergie qui est une énergie associée aux interactions à la paroi, énergie qui est négligeable dans la limite thermodynamique. L'entropie est aussi une quantité extensive puisque nous savons déjà que du point de vue microscopique elle est proportionnelle au nombre de degrés de liberté d'un système. Le volume et le nombre de particules sont aussi des quantités trivialement extensives!

2. Paramètre intensif : Si y est un paramètre intensif, alors

$$y = y_1 = y_2 \quad (4.72)$$

C'est un énoncé surprenant mais possible. Nous connaissons déjà des paramètres intensifs. La température, la pression et le potentiel chimique sont des exemples de paramètres intensifs. Ces quantités sont des propriétés «émergentes» comme nous avons discuté. Elle viennent de considérations macroscopiques sur l'équilibre thermodynamique. Le champ magnétique ou le champ gravitationnel sont d'autres exemples de quantités intensives.

On peut multiplier les exemples. La *capacité calorifique* est une dérivée de la chaleur absorbée à rapport à la température. Comme la température est un paramètre intensif et la chaleur un paramètre extensif, alors la capacité calorifique est un paramètre extensif. En effet, d'après nos définitions ci-dessus, il est facile de vérifier que y/z est extensif si y est extensif alors que z est intensif. Par contre, si on normalise les capacités calorifiques par rapport au nombre de moles ou par rapport à la masse, alors on obtient des *chaleurs spécifiques* qui elles sont intensives.

Évidemment, il est aussi possible de transformer une quantité extensive comme l'entropie en quantité intensive en normalisant par rapport à une autre quantité extensive comme le volume, ou le nombre de molécules, ou la masse totale. Ceci est très commode et souvent fait en pratique. Ceci masque cependant une distinction fondamentale entre variables intrinsèquement extensives et intrinsèquement intensives.

En effet, il est très utile de remarquer que les quantités intensives telles la température, la pression ou le potentiel chimique, ont la propriété suivante

15. Reif, Sec. 4.7

- Les quantités *intrinsèquement intensives* sont des quantités qui deviennent égales lorsque des systèmes sont en équilibre thermique et ce peu importe la taille relative des systèmes en question, à condition simplement que chacun des systèmes soit macroscopique. On ne converti donc jamais ces quantités en quantités extensives. Cela n'a pas de sens physique.

Il est donc très commode de garder à l'esprit la distinction entre variables *intrinsèquement intensives*, –comme température, pression, potentiel chimique– et les variables *extensives* qu'on peut rendre *intensives* par commodité. La chaleur spécifique est un exemple de quantité intensive qu'on a trivialement obtenue d'une quantité extensive comme la capacité calorifique.

Reif n'établit pas cette distinction entre variables intrinsèquement extensives et intrinsèquement intensives. C'est une notion cependant très utile du point de vue conceptuel. Nous verrons en effet au chapitre suivant la notion de variable conjuguée. Chaque variable intrinsèquement intensive est thermodynamiquement conjuguée à une variable extensive. On peut appeler cette dernière intrinsèquement extensive. Par exemple, dans $T = (\partial E / \partial S)_V$ la variable intrinsèquement intensive est T et la variable intrinsèquement extensive qui lui est conjuguée est S . L'énergie interne E entrant dans $T = (\partial E / \partial S)_V$ est un exemple de fonction thermodynamique fondamentale appelée potentiel thermodynamique. La notion de potentiel thermodynamique généralise la notion d'énergie interne (ce sont des «énergies libres»). Ces notions seront discutées en détail au chapitre suivant.

Remarque 4.18. Pour ceux et celles qui ont fait de la mécanique avancée, souvenez-vous que lorsqu'on définit l'impulsion par la relation $p = \partial L / \partial \dot{q}$, où L est le Lagrangien et \dot{q} la vitesse, on dit aussi que p et \dot{q} sont des variables conjuguées.

4.4 Les machines thermiques

En guise d'introduction aux machines thermiques, citons une partie de celle que Carnot a rédigé en 1824 pour son livre *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*.¹⁶

Malgré les travaux de tous genres entrepris sur les machines à feu, malgré l'état satisfaisant où elles sont aujourd'hui parvenues, leur théorie est fort peu avancée, et les essais d'amélioration tentés sur elles sont encore dirigés presque au hasard.

L'on a souvent agité la question de savoir si la puissance motrice de la chaleur est limitée, ou si elle est sans bornes; si les perfectionnements possibles des machines à feu ont un terme assignable, terme que la nature des choses empêche de dépasser par quelque moyen que ce soit, ou si au contraire ces perfectionnements sont susceptibles d'une extension indéfinie. L'on a aussi cherché longtemps, et l'on cherche encore aujourd'hui s'il n'existerait pas des agents préférables à la vapeur d'eau pour développer la puissance motrice du feu; si l'air atmosphérique, par exemple, ne présenterait pas, à cet égard, de grands avantages. Nous nous proposons de soumettre ici ces questions à un examen réfléchi.

Le phénomène de la production du mouvement par la chaleur n'a pas été considéré sous un point de vue assez général. On l'a considéré seulement dans des machines dont la

16. Maury, p.72

nature et le mode d'action ne lui permettaient pas de prendre toute l'étendue dont il est susceptible. Dans de pareilles machines, le phénomène se trouve en quelque sorte tronqué, incomplet; il devient difficile de reconnaître ses principes et d'étudier ses lois. Pour envisager dans toute sa généralité le principe de la production du mouvement par la chaleur, il faut le concevoir indépendamment d'aucun mécanisme, d'aucun agent particulier; il faut établir des raisonnements applicables, non seulement aux machines à vapeur, mais à toute machine à feu imaginable, quelle que soit la substance mise en oeuvre, et quelle que soit la manière dont on agit sur elle.

Les machines qui ne reçoivent pas leur mouvement de la chaleur, celles qui ont pour moteur la force des hommes ou des animaux, une chute d'eau, un courant d'air, etc, peuvent être étudiées jusque dans leurs moindres détails par la théorie mécanique. Tous les cas sont prévus, tous les mouvements imaginables sont soumis à des principes généraux solidement établis et applicables en toute circonstance. C'est là le caractère d'une théorie complète. Une semblable théorie manque évidemment pour les machines à feu.

4.4.1 Un peu d'histoire : les machines à feu

C'est l'étude de la pression atmosphérique qui permet la mise au point des premières machines¹⁷. Pascal avait prouvé l'existence de la pression atmosphérique à l'aide du «tube de Torricelli». Ce dernier avait démontré¹⁸ qu'un tube de mercure renversé dans un récipient de mercure se maintenait à 76 cm de hauteur environ. Pascal eut l'idée en 1648 de mesurer la hauteur de la colonne de mercure en bas d'une montagne, le Puy-de-Dôme à Clermont-Ferrand, puis en haut. Si la colonne de mercure se tient à sa hauteur de 76 cm à cause du «poids de l'air», alors la hauteur du mercure dans le tube de Torricelli devait être moindre en haut de la montagne. L'effet était tellement grand, 71.1 cm en bas de la montagne et 62.6 cm en haut, qu'il put répéter l'expérience en haut de la tour Saint-Jacques à Paris et publier un texte triomphant dénonçant l'idée de «l'horreur du vide» qui expliquait jusque là le fonctionnement des pompes. Pascal avait mis en évidence non seulement la pression atmosphérique, mais aussi l'importance des forces qu'elle pouvait exercer.

Les «hémisphères de Magdeburg» sont un exemple de démonstration spectaculaire de la pression atmosphérique. Guericke, bourgmestre de Magdeburg, eut l'idée de faire le vide dans deux hémisphères de cuivre d'environ un mètre. Il était très fier de faire des démonstrations où l'on voyait deux attelages de huit chevaux incapables de séparer les hémisphères. Évidemment, l'idée vient de mettre à profit cette force considérable. C'est ainsi que pendant cent ans, jusqu'à Watt, vont se succéder les «machines atmosphériques».

Un des premiers pionniers est Papin,¹⁹ un médecin qui abandonne la médecine pour se consacrer à la physique. Il devient entre autre assistant de Boyle. Il invente le «presto» et la soupape pour la vapeur qu'on utilise encore aujourd'hui et qui orna les chaudières de toutes les machines à vapeur. En 1690 il publie dans les *Actes des Érudits de Leipzig* sa *Nouvelle méthode pour obtenir à bas prix des forces considérables*. Il s'agit d'un tube en cuivre chapeauté d'un piston à l'intérieur duquel se trouve de l'eau. On approche du feu, ce qui fait bouillir l'eau et remonter le piston jusqu'à un cliquet en haut du cylindre. On éloigne alors le feu. Le cylindre se refroidit donc et la vapeur se condense, créant un vide. On enlève le cliquet, et voilà! La pression atmosphérique enfonce le piston avec une

17. Maury, p.50

18. Maury, p.30

19. Maurey, p.52

force qu'un système de roue dentée et de crémaillère peut utiliser. Cette machine est représentée schématiquement à la Fig. 4.13²⁰.

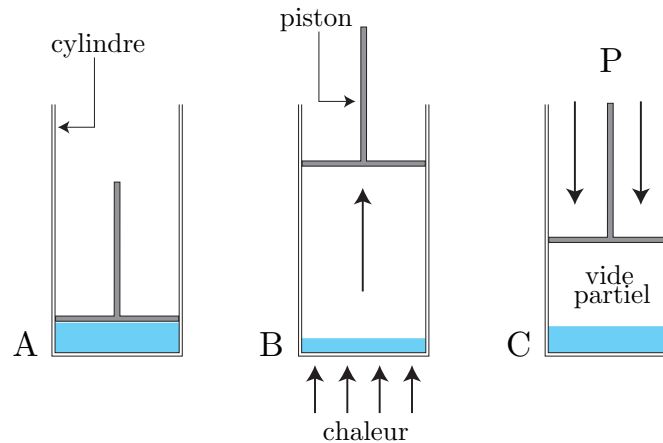


FIGURE 4.13
Schéma de la machine de Papin.

La faiblesse du système de Papin est claire. Il est très lent. Un britannique, Savery, qui se défend d'avoir jamais entendu parler de l'invention de Papin, construit, sur un principe analogue, une pompe pour vider l'eau qui s'accumule dans le fond des mines. Il accélère le processus de refroidissement en arrosant le cylindre. Savery est un ancien marin, devenu mineur. C'est ainsi que les machines à vapeur passent des mains des savants à celui des artisans. Thomas Newcomen, un serrurier passionné de science, applique les idées de Savery à la fabrication d'un vrai moteur. Il doit cependant s'allier à Savery qui détient le brevet de l'arrosage forcé. C'est en 1711 que ce moteur entre pour la première fois en service près de Birmingham. Quelques jours plus tard, une fuite de l'eau de refroidissement dans le cylindre permet de découvrir accidentellement qu'il est préférable de faire entrer de l'eau de refroidissement directement dans le moteur plutôt que d'arroser l'extérieur. Cette machine demeura en fonction pendant cinquante ans. La figure (4.14)²¹ en illustre le fonctionnement.

En²² 1764, le *professeur de philosophie naturelle* de Glasgow, donne à un jeune garçon de laboratoire, ancien artisan horloger, un modèle miniature de la machine de Newcomen. L'histoire de la machine à vapeur venait de commencer. Ce jeune homme s'appelait James Watt.

C'est en essayant de comprendre pourquoi un modèle réduit de la machine à vapeur de Newcomen ne fonctionnait pas que celui-ci allait découvrir plusieurs principes intéressants. Il se rend compte que la chaudière du modèle réduit ne peut pas fournir assez de vapeur pour faire monter le piston. Explication : le rapport surface-volume est beaucoup plus grand dans le modèle réduit, ce qui fait qu'il est très difficile de chauffer la surface après chaque refroidissement. Et la vraie machine ? Pourrait-on améliorer sa rentabilité en rendant plus facile le réchauffement des parois ? Il lui vient à l'idée qu'il suffirait de toujours garder le piston chaud et de condenser la vapeur dans un autre cylindre ! Dans ce *condenseur* la pression est toujours faible. Quand le piston chaud est plein, on ouvre un robinet. La vapeur d'eau se précipite dans le condenseur, laissant, comme toujours, la

20. D. Sénéchal, Cours d'histoires des sciences.

21. L. Sprague de Camp, p.74

22. Maury, p. 55

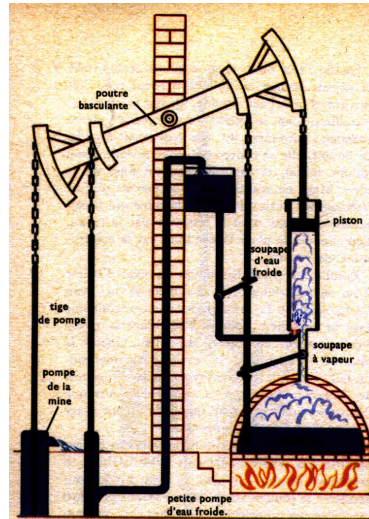


FIGURE 4.14

Pompe de Newcomen. La vapeur fait monter le piston à droite de la figure. Lorsque le piston est en haut de sa course, la soupape d'eau froide s'ouvre et la soupape à vapeur se referme. L'eau froide condense la vapeur et la pression atmosphérique abat le piston qui tire le levier vers le bas. En basculant, celui-ci remonte deux cylindres à gauche qui créent un vide qui permet à la pression atmosphérique de faire remonter l'eau de la mine. Une partie de cette eau sert à alimenter le réservoir d'eau froide.

pression atmosphérique rabaisser le cylindre du piston chaud. Au coup suivant, on ne gaspillera pas de vapeur pour chauffer le piston. C'est dans cette machine de Watt qu'on voit apparaître pour la première fois très explicitement un réservoir chaud et un réservoir froid. La nécessité absolue de ces deux réservoirs sera érigée en principe par Carnot.

La vraie machine à vapeur sera inventée peu de temps après par Watt en 1765. Il recouvre le dessus du piston chaud par un couvercle pour empêcher que le haut du piston lui aussi ne se refroidisse, et il apporte de la vapeur directement de la chaudière. Celle-ci a environ la même pression que l'atmosphère et le remplace avantageusement pour abaisser le piston. Le principe de ce piston à «double action» est illustré à la Fig. 4.15.²³

De là à la machine à vapeur il n'y a qu'un pas. Les légendes des figures (4.16)²⁴ (4.17)²⁵ (4.18)²⁶ (4.19)²⁷ (4.20)²⁸ expliquent le fonctionnement des parties essentielles d'une locomotive. Nous laissons là l'aventure de la machine à vapeur, mais pas sans mentionner que Watt fit beaucoup d'autres inventions et qu'il mesurait tout. Par exemple, il invente un dispositif permettant de mesurer la pression dans le cylindre en fonction de la position du piston, donnant un diagramme pression-volume appelé l'indicateur de Watt. Celui-ci sera un des secrets les mieux gardés du XIX^e siècle. Pendant soixante-dix ans, il sera inconnu en dehors de l'Angleterre, entre autre à cause des guerres Napoléoniennes. C'est Clapeyron qui le redécouvrira. En France, les coordonnées pression-volume sont

23. D. Sénéchal, Cours d'histoires des sciences.

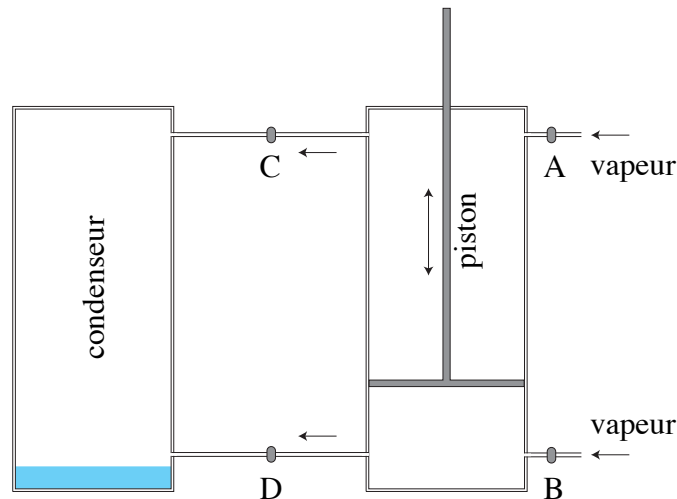
24. Brevet élémentaire, Fig. 99, p.114

25. Perras, Fig. 381, p.374.

26. Perras, Fig. 382, p. 375.

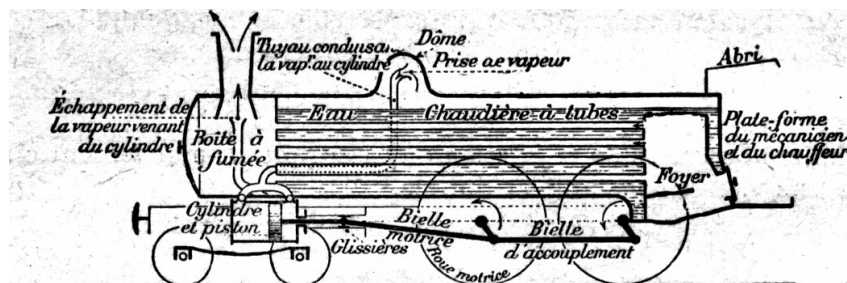
27. Perras, Fig. 385, p.376

28. Perras, Fig. 386, p.376

**FIGURE 4.15**

Piston à double action de Watt. Commençons avec les soupapes A et D ouvertes. La pression de vapeur venant de A pousse sur le piston. Au bas du piston, la vapeur fuit par la soupape D pour aller dans le condenseur froid. (Même si le piston ne s'affaissait pas, la vapeur chaude irait se condenser dans le condenseur froid parce que la pression y est plus basse. Ce phénomène s'appelle le principe de Watt). Ensuite on ferme A et D et on ouvre B et C, ce qui permet au piston de remonter et au cycle de recommencer.

les «coordonnées de Clapeyron».

**FIGURE 4.16**

Chaudière de la locomotive à vapeur. Cette figure illustre la chaudière. Le foyer, source de chaleur est à droite. Des tubes transportent l'eau qui est chauffée. La vapeur est recueillie au-dessus et envoyée par un tuyau vers les pistons dont le fonctionnement est décrit à la figure suivante. La vapeur s'échappant des pistons sort par la cheminée. Cette vapeur assure le tirage de la chaleur et de la fumée du foyer. L'atmosphère joue le rôle de réservoir froid.

4.4.2 Un peu d'histoire : Carnot²⁹

L'idée de base de Carnot est simplement que c'est la » chute du calorique« de la source chaude à la source froide, qui doit être considérée comme à l'origine de la force motrice des machines. De la même façon qu'une machine hydraulique ne consomme pas d'eau même si elle déploie une force

29. Maury, p.75 à 77

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

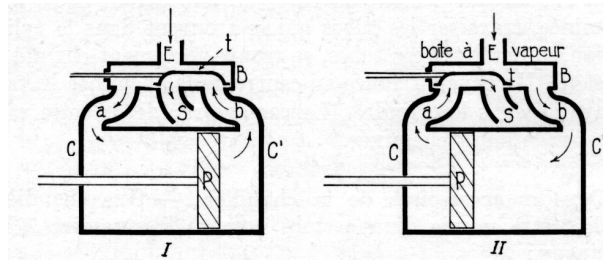


FIGURE 4.17

Pistons de la locomotive à vapeur : Ces pistons sont des pistons à «double action» de Watt. Nous avons déjà décrit le principe de ce piston. Ici, nous voyons une réalisation pratique de ces idées. Dans la partie I de la figure, la vapeur venant de la chaudière entre par *E* et par le conduit *a* et pousse le piston *P* vers la droite. La vapeur à droite du piston s'échappe par *b* dans le conduit *S* qui mène à la cheminée. Dans la partie II, le tiroir *t* est tiré vers la gauche pour transformer le conduit *a* en échappement menant à la cheminée par *S*. Le déplacement du tiroir permet aussi à *b* de conduire la vapeur venant de la chaudière par *E*. Ainsi, les conduits *a* et *b* sont tour à tour transformés en arrivée et en échappement par le mouvement du tiroir.

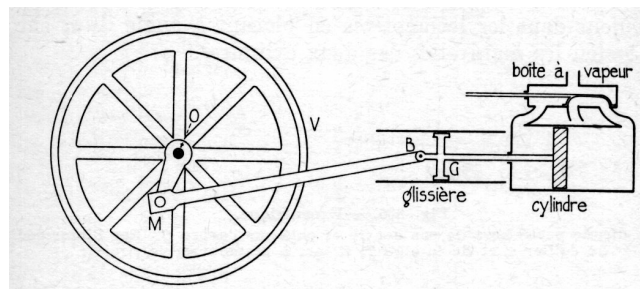


FIGURE 4.18

Bielle de la locomotive à vapeur : La bielle d'accouplement *BM* transforme le mouvement de va et vient du piston en mouvement de rotation. Ce mécanisme fut breveté par un rival de Watt, James Pickard de Birmingham.

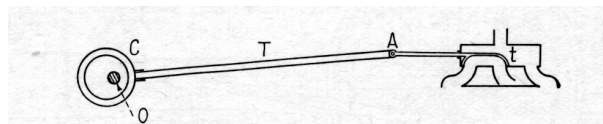


FIGURE 4.19

Mécanisme d'actionnement des tiroirs de la locomotive à vapeur : Les tiroirs des pistons sont actionnés en synchronisme avec la bielle grâce à un collier *C* que l'on place pour qu'il glisse sur un disque percé hors de son centre fixé à l'essieu. Ce collier est attaché à une tige *T* qui transmet le mouvement de va et vient au tiroir.

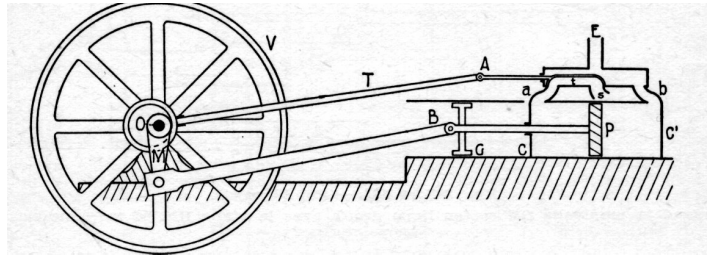


FIGURE 4.20

Locomotive à vapeur : ensemble du mécanisme moteur.

motrice, il n'y a, selon Carnot, aucune consommation de calorique. Bien que fausse, l'idée du calorique va lui permettre d'aller très loin. Nous y reviendrons ci-dessous. Nous ne nous attardons ici qu'à quelques anecdotes. Carnot n'est pas un membre reconnu de la communauté scientifique. Il publie son livre à six cents exemplaires,³⁰ à compte d'auteur. Écrit pour les non-spécialistes, son livre n'attire pas l'intention des ingénieurs intéressés à des questions plus pratiques, alors que la communauté savante montre une indifférence totale. Pourtant, Carnot y énonce le principe de la chute du calorique (deuxième loi de la thermodynamique dans un langage moderne), y définit la réversibilité, démontre un théorème sur l'existence d'un maximum théorique d'efficacité, souligne la nécessité d'un fonctionnement cyclique et y présente un cycle que nous décrirons plus bas. Il prédit même que dans une détente isotherme, la quantité de chaleur reçue par un gaz est proportionnelle au logarithme du rapport des volumes.³¹ Lorsque Dulong découvre expérimentalement quatre ans plus tard que dans une détente isotherme, la quantité de chaleur reçue par un gaz ne dépend que du rapport des volumes, personne ne cite Carnot. Pourquoi Carnot n'a-t-il pas fait la promotion de ses idées ? Carnot est mort de choléra huit ans après la parution de son livre. Ses affaires ont été brûlées pour éviter la contagion. On peut spéculer qu'il n'a pas publicisé ses idées parce qu'il semble qu'il ait réalisé peu après la publication de son livre que le calorique n'existait pas. Du moins c'est ce qu'on peut interpréter de notes manuscrites de Carnot publiées après sa mort par son frère. On y lit entre autre :

La chaleur n'est autre chose que la puissance motrice ou plutôt le mouvement qui a changé de forme. C'est un mouvement dans les particules des corps, partout où il a destruction de puissance motrice il y a en même temps production de chaleur en quantité précisément proportionnelle à la quantité de puissance motrice détruite. Réciproquement, partout où il a destruction de chaleur, il y a production de puissance motrice.

C'est le premier principe, bien avant son temps. On se souvient que Joule y parviendra en 1845. On ne sait pas comment, mais Carnot était même parvenu à calculer qu'une calorie était environ égale à $3.7 J$, en unités modernes.

En fait, en dix ans, Carnot ne semble avoir eu qu'un lecteur, Clapeyron.³² Mais cela sera suffisant. Clapeyron, polytechnicien comme Carnot, semble avoir découvert les *Réflexions* en 1833. Son mémoire sur ce sujet a été refusé par maints journaux avant d'être accepté par le journal de son école.

30. Maury, p.77

31. Comme l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, il suffit de calculer le travail fait dans une détente isotherme en utilisant $\int p dV$ avec $p = N k_B T / V$.

32. Maury, p.78

C'est grâce à ce mémoire que nous connaissons l'existence du livre de Carnot. C'est aussi ce même mémoire, traduit en anglais en 1837 et en allemand en 1843, qui permit à Kelvin de découvrir les idées de Carnot et à Clausius de s'en servir pour construire la thermodynamique. On y retrouve les *coordonnées de Clapeyron*, l'indicateur de Watt mentionné plus haut. Clapeyron y découvre aussi une loi sur la forme de la courbe de coexistence liquide vapeur que nous rediscuterons à la prochaine session. Mais Clapeyron base explicitement tous ses raisonnements sur le calorique. Ce qui n'aide pas à clarifier la situation!

4.4.3 Un moteur thermique nécessite deux réservoirs de températures différentes.

L'augmentation de l'entropie $\frac{-|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \geq 0$ impose une efficacité maximale³³

Nous avons déjà vu plusieurs exemples où un travail mécanique augmentait l'énergie interne d'un système quelconque. Qu'on pense à un poids tombant dans le champ gravitationnel ou à une résistance électrique. Lorsque le système dont l'énergie interne a été augmentée est en contact thermique avec un autre, cette énergie interne additionnelle peut à son tour être transférée sous forme de chaleur. C'est ce qu'on veut dire par transformer travail en chaleur.

La question que nous nous posons ici est la question inverse. Peut-on inventer une machine, transformant chaleur en travail. Cette machine doit remplir les conditions suivantes :

- Le travail ne devrait pas venir de la machine elle-même, c'est-à-dire du piston par exemple. Sinon le processus de conversion de chaleur à travail ne peut être continué indéfiniment. La machine en question devrait être dans le même état macroscopique au début et à la fin, c'est-à-dire que son mouvement doit être cyclique, comme celui d'un piston dans une voiture.
- La machine devrait être capable d'agir sur le monde extérieur en faisant un travail sur autre système en changeant un seul degré de liberté macroscopique de celui-ci, sans changer les autres degrés de liberté, c'est-à-dire sans changer son entropie. Par exemple la levée d'un poids modifie la position de ce dernier, un paramètre macroscopique, mais elle ne le fait pas chauffer!

La construction d'une machine thermique se pose donc en ces termes : Comment prendre de l'énergie distribuée au hasard parmi les degrés de liberté d'un système macroscopique à une température donnée, pour la transformer à l'aide d'une machine en un travail, sans autre effet sur l'environnement? Une telle machine serait une machine parfaite, c'est à dire que le travail qu'elle ferait, W , serait simplement égal, par conservation de l'énergie, à la chaleur Q extraite d'un réservoir. La machine parfaite a une efficacité égale à l'unité $W/Q = 1$.

Définition 4.3. L'efficacité d'une machine thermique est naturellement définie comme le rapport entre le travail utile fourni par la machine et la chaleur prise dans le réservoir.

Remarque 4.19. Nous allons utiliser de ce chapitre les valeurs absolues $|Q|$ des chaleurs absorbées de telle sorte qu'elles soient toujours positives. Elles peuvent donc être de l'énergie absorbée ou rejetée selon le cas. On tient compte du signe explicitement. Cela rend plus clair d'où vient l'énergie. Notre convention habituelle est que Q est définie comme la chaleur absorbée par le système. Elle est donc positive ou négative selon que le système gagne ou perd, respectivement, de l'énergie.

33. Reif, Sec. 5.11

La deuxième loi de la thermodynamique nous dit qu'il est impossible de construire une telle machine. La formulation de Kelvin le dit de façon très explicite. De notre point de vue probabiliste, la machine idéale n'existe pas car une telle machine prendrait de l'énergie déjà distribuée de façon aléatoire parmi plusieurs degrés de liberté pour la transformer en une situation finale hautement improbable où cette énergie devient associée avec un seul degré de liberté effectuant un travail.

Mathématiquement, si un réservoir perd une certaine énergie $|Q|$ positive, la chaleur absorbée est négative et son entropie baisse de la façon suivante³⁴

$$\Delta S = \frac{-|Q|}{T} < 0 \quad (4.73)$$

Comme la machine elle-même est cyclique et que l'entropie est une fonction d'état, son entropie est inchangée dans le processus cyclique. Le changement total de l'univers vient donc uniquement de la perte d'entropie du réservoir. Ceci est interdit par la deuxième loi. Le processus inverse, où le réservoir absorbe de la chaleur est, lui, évidemment permis!

Pour se sortir de ce dilemme, il faut que la machine n'augmente pas l'entropie de l'univers. Ceci est possible si on permet à une partie de la chaleur d'aller vers un réservoir froid plutôt que d'être complètement transformée en travail. En effet, soit $|Q_c|$ l'énergie enlevée au réservoir chaud sous forme de chaleur, et $|Q_f|$ la chaleur rejetée dans un réservoir froid. La première loi nous dit alors que la machine pourra faire un travail

$$W = |Q_c| - |Q_f| \quad (4.74)$$

et la deuxième loi sera elle aussi satisfaite si l'entropie totale a augmenté. Ceci est possible. Il suffit d'additionner la diminution d'entropie du réservoir chaud à l'augmentation d'entropie du réservoir froid

$$\Delta S = \frac{-|Q_c|}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \geq 0 \quad (4.75)$$

On voit que cette inégalité peut être satisfaite avec $|Q_c| > |Q_f|$ (pour que le travail soit positif) à condition que T_c soit plus grand que T_f .

Une machine thermique générale peut donc être représentée très schématiquement par le diagramme de la Fig. 4.21 :

En utilisant notre définition d'efficacité, on peut mettre une borne sur l'efficacité d'une machine thermique de la façon suivante. Soit η l'efficacité, alors

$$\eta = \frac{W}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \quad (4.76)$$

Or, la deuxième loi Éq.(4.75) nous dit que

$$\frac{|Q_f|}{T_f} \geq \frac{|Q_c|}{T_c} \quad (4.77)$$

34. Notez que nous abandonnons temporairement notre définition algébrique de la chaleur pour ne considérer, jusqu'à la fin de ce chapitre, que des quantités Q positives en spécifiant explicitement si la chaleur a été absorbée ou rejetée par le système.

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

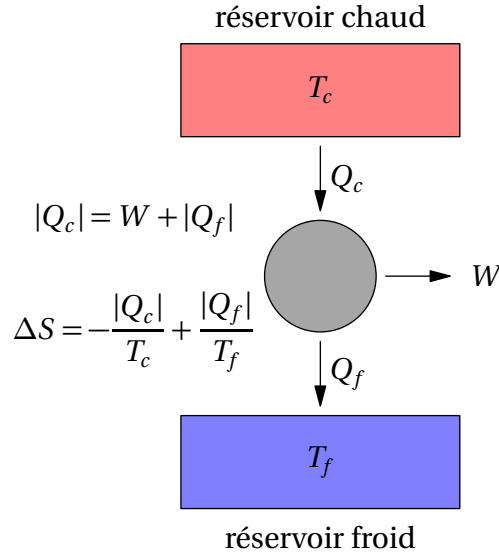


FIGURE 4.21

Représentation schématique du travail et des échanges de chaleur dans une machine thermique (moteur).

et comme toutes les chaleurs que nous avons définies sont des quantités positives, nous pouvons écrire l'inégalité

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} \geq \frac{T_f}{T_c} \quad (4.78)$$

Substituant cette inégalité dans notre expression pour l'efficacité on obtient

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (4.79)$$

L'efficacité maximale d'une machine est donc donnée par

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (4.80)$$

Cette efficacité maximale est atteinte pour une machine *réversible* c'est-à-dire où il n'y a pas d'augmentation d'entropie dans le processus. Cette efficacité s'appelle *l'efficacité thermodynamique*.

Le résultat Éq.(4.79) est connu sous le nom de *théorème de Carnot* : N'importe quelle machine thermique opérant entre deux températures a une efficacité plus petite ou égale à celle donnée par l'équation ci-dessus. Une centrale nucléaire par exemple convertit l'énergie nucléaire en chaleur, puis celle-ci est convertie en énergie électrique avec une efficacité qui ne peut pas dépasser l'efficacité thermodynamique de Carnot! Il en est de même pour le célèbre moteur à quatre temps de nos automobiles, dont le fonctionnement est décrit aux figures (4.22)³⁵ et (4.23)³⁶. Une machine ayant l'efficacité maximale Éq.(4.80) représente une sorte d'idéal thermodynamique. Discutons brièvement du raisonnement ayant amené Carnot à ce résultat. Ensuite, nous donnerons un exemple explicite de machine ayant l'efficacité maximale de Carnot.

35. Perras, Fig. 394, p.383

36. Perras, Fig. 393, p.382

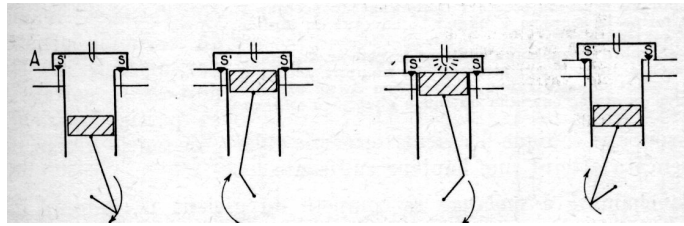


FIGURE 4.22

Moteur à combustion interne quatre temps : Dans le premier temps, à gauche, le mélange explosif entre par S' pendant la descente du piston. Au deuxième temps, le mélange explosif est comprimé pendant la montée du piston. Au troisième temps, la bougie déclenche une explosion et le piston descend, poussé par la détente des gaz brûlés. Finalement, au quatrième temps, les gaz brûlés sortent par la soupape S pendant la montée du piston. Dans un moteur à quatre cylindres, chaque piston est décalé d'un quart de cycle par rapport à ses voisins, de telle sorte qu'il y ait toujours un des pistons dans la partie du cycle qui correspond à la poussée de l'explosion. Dans ce moteur, la source chaude est l'explosion et la source froide l'atmosphère.

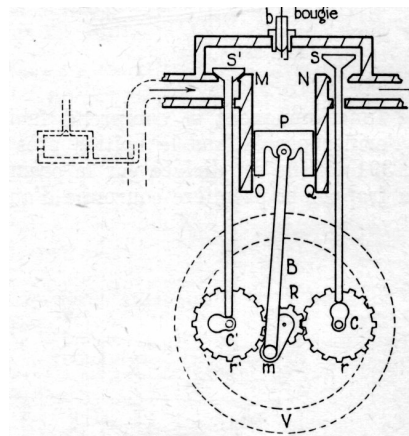


FIGURE 4.23

Dans ce schéma d'un piston de moteur à combustion interne (très vieux modèle!) on voit un mécanisme permettant de transmettre le mouvement de va et vient du piston P à l'arbre à travers une bielle B et une manivelle Rm . Les soupapes S et S' sont actionnées par des essieux à cames C et C' tournant à une vitesse angulaire égale à la moitié de celle de l'arbre moteur. En effet, le piston doit remonter deux fois dans un cycle alors que les soupapes ne s'ouvrent qu'une fois. Les tiges des soupapes glissent sur les cames (roues pourvues de saillies) de telle sorte qu'elles ne sont ouvertes que pendant un quart du cycle.

4.4.4 Le raisonnement de Carnot sur le mouvement perpétuel et les extensions de Kelvin et Clausius qui mènent, à partir de raisonnements macroscopiques, à la notion d'entropie³⁷

Carnot remarque que toutes les machines alors existantes ont une source chaude et un réservoir froid, ce dernier étant souvent simplement l'atmosphère, comme c'est encore le cas dans les moteurs automobiles. Il fait de cette constatation un principe universel, c'est-à-dire qu'il doit y avoir chute de *calorique*, celui-ci « tombant » du réservoir chaud au réservoir froid, comme une chute d'eau. La température est peut-être pour lui l'analogie d'une différence de potentiel en mécanique. En tout cas, il sait que le travail peut engendrer une différence de température, comme dans le frottement, ce qui l'amène à proposer qu'à l'inverse une différence de température peut être la source d'un travail. En essayant de s'affranchir de la question de *l'agent*, c'est-à-dire de la substance faisant le travail, il est donc amené à considérer des machines travaillant entre deux réservoirs de températures données. C'est le cycle de Carnot que nous discutons plus bas. Pour le moment, la seule remarque dont nous avons besoin est la suivante. Carnot remarque que s'il est capable de construire une machine réversible alors il est impossible de construire une machine plus efficace fonctionnant entre les mêmes deux températures.

Allons-y tranquillement. D'abord qu'est-ce qu'une machine réversible? C'est une machine qui peut fonctionner sur deux modes, moteur et réfrigérateur et qui est telle que si on en connecte une en mode moteur, l'autre en mode réfrigérateur entre les deux mêmes réservoirs, alors la force motrice de l'une peut faire fonctionner le réfrigérateur de telle sorte que rien ne change dans les réservoirs. Supposons maintenant, comme Carnot, qu'on puisse construire une machine plus efficace qu'une machine réversible. Si cela était possible, on pourrait utiliser une partie du travail fourni par cette machine plus efficace pour faire remonter toute l'énergie interne (le calorique) utilisé au départ à l'aide de la machine réversible et il nous resterait encore de l'énergie pour faire du travail utile sans que le réservoir chaud ait perdu quoi que ce soit en énergie interne, tel qu'illustré à la Fig. 4.24.

L'ensemble fonctionnerait donc indéfiniment sans vraiment utiliser l'énergie interne du réservoir chaud. Selon Carnot, ceci va contre la *saine physique* et il existe donc une borne à l'efficacité maximale qu'on peut atteindre avec une machine thermique, indépendamment de l'agent dans la machine. Cette efficacité maximale est celle d'une machine réversible. En d'autres mots, pour Carnot la machine à mouvement perpétuel est impossible.³⁸ Carnot avait trouvé la deuxième loi de la thermodynamique avant que la première ne soit connue! L'idée de calorique est tout à fait superflue dans ce raisonnement. C'est évidemment l'énergie interne et le travail qui se convertissent un dans l'autre et la réversibilité est reliée à l'entropie plutôt qu'à la chaleur.

C'est cette idée d'efficacité maximale que Kelvin utilisera beaucoup plus tard, en 1851³⁹, pour proposer son échelle de température absolue. En effet, une généralisation triviale du raisonnement précédent nous enseigne que toutes les machines réversibles qu'on peut construire entre deux réservoirs donnés doivent nécessairement avoir la même efficacité, peu importe les détails de construction de la machine. De plus, toutes ces machines réversibles ont la même efficacité maximale qui est purement déterminée par une propriété des réservoirs qu'on appellera température absolue et

37. Maury, p.73-74

38. Une machine à mouvement perpétuel qui viole la première loi de la thermodynamique s'appelle «de première espèce» alors que lorsque la deuxième loi est violée on parle de machine à mouvement perpétuel «de seconde espèce».

39. Maury, p.85

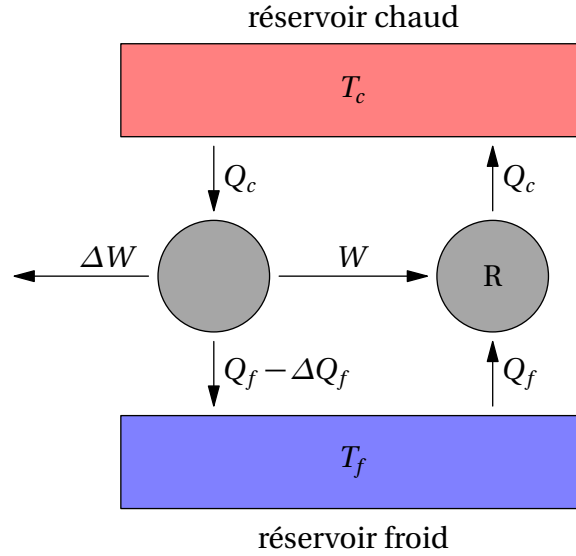
**FIGURE 4.24**

Schéma pour le raisonnement de Carnot. La machine de gauche est supposée plus efficace que la machine réversible à droite. Si c'était le cas, il serait possible de faire du travail ΔW sans consommer de chaleur du réservoir chaud, ou du réservoir froid (on peut avoir $\Delta Q_f = 0$), ce qui complète la preuve par l'absurde.

qui peut se définir par $|Q_f/Q_c| = T_f/T_c$ où $|Q_f/Q_c|$ sont les rapports des chaleurs échangées entre les deux réservoirs.

Avec la température introduite par Kelvin, on a donc pour une machine réversible,

$$1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}. \quad (4.81)$$

Attention. Notez que si on accepte que l'efficacité maximale d'une machine thermique ne dépend que de la température, on arrive nécessairement à la dernière équation. Cette équation nous donne une façon de mesurer la température absolue. De plus, cette dernière équation nous mène directement de raisonnements macroscopiques sur les machines thermiques à la notion d'entropie. Voici comment on procède. En restaurant le signe algébrique des chaleurs, la dernière équation devient.

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0. \quad (4.82)$$

En poursuivant le raisonnement de Clausius,⁴⁰ on met une série de réservoirs et de machines réversibles l'une à la suite de l'autre. Dans ce cas,

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q'_c}{T'_c} + \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q'_f}{T'_f} = 0 \quad (4.83)$$

Comme on peut s'arranger pour que les températures successives soient infinitésimalement proches

40. Il introduit en 1854 la notion de « valeur équivalente d'une transformation (d'un travail en chaleur à T donnée) » comme le rapport Q/T . Tiré de *L'évolution des idées en physique*, cours de Pierre Mathieu, Université Laval.

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

et comme on peut toujours diviser le parcours en deux sections arbitraires, on a que

$$\int_i^a \frac{dQ}{T} + \int_a^f \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.84)$$

Laissant le parcours varier seulement pour une des deux intégrales en gardant les états initiaux et finaux de ce parcours fixes, on en conclut que le résultat de $\int_i^a \frac{dQ}{T}$ ne peut dépendre que du point initial et du point final du parcours. Alternativement, on dit qu'il existe une fonction d'état appelée entropie qu'on peut calculer à l'aide de

$$S_a - S_i = \int_i^a \frac{dQ}{T} \quad (4.85)$$

Comme on voit à partir des équations précédentes, pour une machine réversible, le changement d'entropie total est zéro. Ce n'est pas le cas pour une machine irréversible comme nous avons déjà discuté. En effet, l'efficacité est nécessairement plus petite que dans le cas d'une machine réversible. Donc,

$$1 - \frac{|Q'_f|}{|Q'_c|} < 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (4.86)$$

$$\frac{|Q'_f|}{|Q'_c|} > \frac{T_f}{T_c} \quad (4.87)$$

Se souvenant que $|Q'_c| = -Q'_c$,

$$\frac{Q'_c}{T_c} + \frac{Q'_f}{T_f} > 0 \quad (4.88)$$

et donc pour un processus irréversible, le changement total d'entropie des réservoirs est nécessairement positif, ce qui conclut une dérivation «à la Clausius» de la notion d'entropie et de la deuxième loi de la thermodynamique.

Remarque 4.20. Si on admet que l'argument de Carnot implique qu'il existe une efficacité maximale, soit celle d'une machine réversible, alors on a que $\eta = \frac{W}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$ doit être plus petit ou égal à une quantité qui ne dépend pas des détails du fonctionnement de la machine, mais seulement d'une propriété très générale des réservoirs. Nous savons que cette propriété est la température absolue des réservoirs.

4.4.5 Le cycle de Carnot fonctionne entre deux isothermes et deux adiabatiques et a l'efficacité thermodynamique maximale⁴¹

Le cycle de Carnot est très simple. Une machine qui fonctionne en suivant le cycle de Carnot est réversible et a l'efficacité maximale Éq.(4.80). Le cycle de Carnot est un cycle quasi-statique qu'on peut illustrer par le diagramme de la Fig. 4.25.

41. Reif, Sec. 5.11

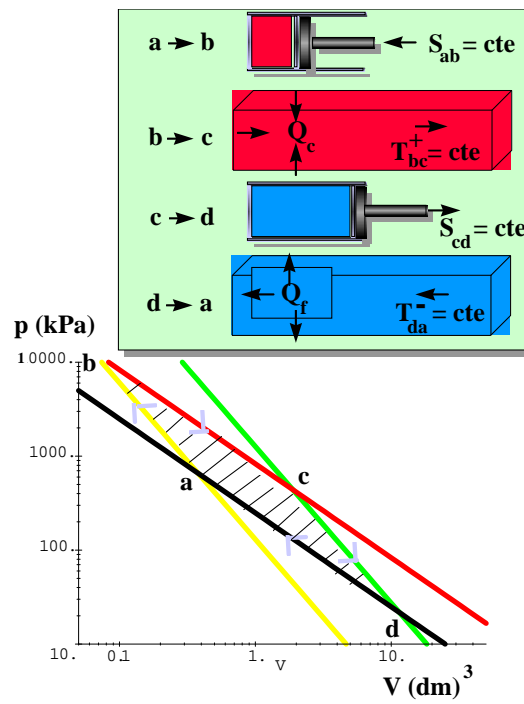


FIGURE 4.25

Cycle de Carnot pour 10^{-1} mole d'un gaz parfait. Le travail est donné par la surface de la région hachurée. L'isotherme cd est pour 1000K alors que l'isotherme ab est pour 300K.

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

Il est très important de se rendre compte qu'un cycle de Carnot peut être fait en principe avec n'importe quelle substance (agent). Sur la figure, la machine cyclique contient un gaz parfait comme substance active, mais il y a bien d'autres possibilités. Les machines à vapeur fonctionnaient à l'eau. Sur la figure nous avons 10^{-1} mole d'un gaz parfait (Vérifiez que

$$\nu R T = 10^{-1} \text{ mol} \times 8.314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10^3 \text{ K}$$

correspond bien à un point (p, V) du diagramme). Notez que le diagramme pV est sur une échelle log–log. Les courbes plus horizontales sont simplement des *isothermes*, c'est-à-dire des courbes représentant la relation pression-volume à température constante. L'isotherme bc est pour 1000 K alors que l'isotherme da est pour 300 K . Les autres lignes sont tracées pour des conditions adiabatiques, c'est-à-dire pour des cas où le système est isolé thermiquement. La température change dans cette portion du cycle. En effet, rappelons-nous que pour un gaz parfait monoatomique,

$$S = k_B \ln V^N E^{3N/2} + cte \quad (4.89)$$

ce qui veut dire qu'à entropie constante, $E \propto V^{-2/3}$. Utilisant $E = 3N k_B T/2$, que nous avons dérivé à l'équation (3.156), implique que dans un changement adiabatique du gaz parfait, on a que $T \propto V^{-2/3}$. Substituant ce dernier résultat dans l'équation d'état $pV = N k_B T$ nous montre que dans un changement adiabatique, le gaz parfait monoatomique obéit à la relation

$$pV^{5/3} = \text{cst} \quad (4.90)$$

On peut décrire les différentes parties du cycles de Carnot de la façon suivante. Nous allons décrire le gaz parfait comme “la substance” (l'agent) pour tenir compte du fait qu'un cycle de Carnot peut être défini pour n'importe quelle substance, pas seulement pour un gaz parfait.

$a \rightarrow b$ La substance est isolée thermiquement et on la comprime pour faire monter sa température et diminuer son volume. Il faut faire un travail pour cette partie du parcours. Un compresseur peut faire l'affaire.

$b \rightarrow c$ Une fois la température du réservoir chaud atteinte, on laisse la substance se détendre en présence d'un réservoir de chaleur, de façon isotherme. La substance peut faire un travail, par exemple en faisant tourner une turbine ou remonter un piston. Normalement, ce travail fait descendre la température de la substance, mais comme celle-ci est en contact avec un réservoir de chaleur, il y a effectivement de l'énergie interne qui passe, sous forme de chaleur, du réservoir à la substance à cause de la tendance à garder l'équilibre thermique. À cause de la présence du réservoir donc, la température de la substance ne change pas même si elle fait du travail. Cependant, elle «absorbe de la chaleur» du réservoir chaud. Comme il y a absorption de chaleur, ceci veut dire que le réservoir est à une température plus chaude que celle de la substance, mais pour maintenir l'échange de chaleur réversible, il suffit que la température du réservoir demeure seulement infinitésimalement plus élevée, T_{bc}^+ . C'est possible si le réservoir est grand et le processus suffisamment lent. Notez qu'à ce stade du cycle, l'entropie de la substance augmente alors que celle du réservoir chaud diminue. Comme les températures ne diffèrent que de façon infinitésimale, l'entropie totale de l'univers ne change pas. (Voir la remarque 4.2.1 sur les transferts de chaleur réversibles, section (4.2.1)).

Remarque 4.21. La compression adiabatique illustre bien que chaleur, température et entropie sont tous des concepts différents. Ici, dans ce processus adiabatique, l'entropie est constante mais la température augmente. Si on se place du point de vue de l'espace des phases classique, cet espace des phases

est «comprimé» selon les directions spatiales mais s'étend selon les directions associées à la quantité de mouvement pour garder le nombre d'états accessibles (l'entropie ou volume de l'espace des phases) constant. L'augmentation de l'étendue du côté quantité de mouvement mène à l'augmentation de température.

$c \rightarrow d$ On isole encore thermiquement la substance et on continue à la laisser se détendre. Elle continue à faire du travail mais comme elle est isolée cette fois sa température descend.

$d \rightarrow a$ Une fois la température du réservoir froid atteinte, il ne reste plus qu'à faire une nouvelle compression isotherme pour la retourner à son point de départ. Cette fois-ci, le compresseur fait du travail sur la substance mais celle-ci demeure froide parce qu'aussitôt qu'elle veut s'échauffer le réservoir froid absorbe la chaleur pour garder la température constante. C'est ainsi que la substance rejette de la chaleur dans le réservoir froid. Comme il y a rejet de chaleur, ceci veut dire que le réservoir est à une température plus froide que celle de la substance, mais pour maintenir l'échange de chaleur réversible, il suffit que la température du réservoir demeure seulement infinitésimalement plus basse, T_{da}^- . C'est possible si le réservoir est grand et le processus suffisamment lent. À ce stade du cycle, l'entropie de la substance diminue alors que celle du réservoir froid augmente. Comme les températures ne diffèrent que de façon infinitésimale, l'entropie totale de l'univers ne change pas.

Comme d'habitude, le travail net est obtenu de la surface de la région enfermée par le cycle (exprimée en coordonnées p, V plutôt que logarithmes de p, V), indiquée en hachuré sur la figure. Au total, l'entropie de la substance est inchangée puisqu'elle est revenue au point de départ. Cependant, l'entropie du réservoir chaud a diminué et celle du réservoir froid a augmenté. Comme nous avons fait le tout de façon quasi-statique, la machine est réversible et elle a exactement l'efficacité thermodynamique maximale décrite plus haut. Pour cette machine réversible, la diminution d'entropie du réservoir chaud a été exactement compensée par l'augmentation d'entropie du réservoir froid.

En pratique, on peut accomplir un cycle comme celui décrit ci-haut en faisant circuler un gaz dans des turbines, isolées ou pas selon le cas, pour le détendre et en le faisant passer dans des compresseurs, isolés thermiquement ou pas, pour le comprimer.

Il est clair qu'on peut faire le cycle à l'envers, c'est-à-dire laisser le gaz se détendre à basse température, ce qui lui fait absorber de la chaleur de la source froide, et le comprimer à haute température, ce qui lui fait transférer de la chaleur au réservoir chaud. C'est le principe des réfrigérateurs et aussi des thermopompes, qui prennent de l'énergie interne de la source extérieure froide pour la transférer au réservoir chaud, la maison! C'est comme si on avait «pris de la chaleur de la source froide pour la transférer à la source chaude». Ceci nous amène donc à discuter brièvement des réfrigérateurs.

Remarque 4.22. *Un vendeur ne serait pas très convainquant s'il disait simplement que sa thermopompe prend de la chaleur de l'extérieur froid pour la transférer à la source chaude. Il serait plus convainquant s'il expliquait qu'il va chercher l'énergie à l'extérieur en refroidissant une substance à une température plus petite que la température extérieure. Cette substance (caloporteur) se réchauffe au contact avec l'extérieur, i.e. elle absorbe de l'énergie du «réservoir» extérieur.*

4.4.6 Comment peut-on «pomper» de la chaleur de l'extérieur l'hiver? Les réfrigérateurs sont des moteurs thermiques fonctionnant à l'envers et ils sont aussi contraints par la loi d'augmentation de l'entropie⁴²

Tout comme la machine thermique idéale n'existe pas, le réfrigérateur idéal n'existe pas. C'est la formulation de Clausius de la deuxième loi. Le réfrigérateur idéal prendrait de la chaleur d'une source froide et la transférerait à une source chaude. Nous avons déjà discuté cette possibilité au chapitre trois où nous avons conclu que la chaleur ne pouvait aller que du chaud au froid, sinon l'entropie diminuerait.

Pour construire un réfrigérateur, il faut donc une source d'énergie qui transfère la chaleur du réservoir froid au réservoir chaud. schématiquement, un réfrigérateur est construit comme à la Fig. 4.26.

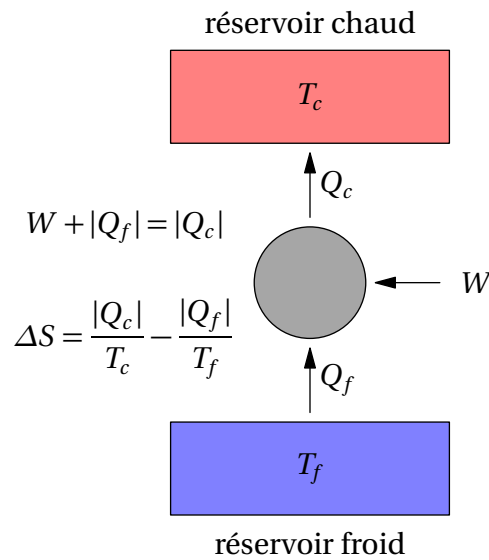


FIGURE 4.26
Représentation schématique d'un réfrigérateur.

En invoquant la première loi, on voit que le travail *absorbé par la substance*, $w = -W$ ou celui fait de l'extérieur, plus la chaleur prise du réservoir froid, doit être égal à la chaleur déposée dans le réservoir chaud. Donc,

$$w + |Q_f| = |Q_c| \quad (4.91)$$

où toutes les quantités définies ici sont positives.

On se pose les mêmes questions d'efficacité que dans le cas des machines thermiques. Comme on sait que celle-ci est limitée par l'entropie, évaluons la. Comme d'habitude, l'entropie de la substance faisant le travail ne change pas puisque la machine est cyclique. Par contre, l'entropie du réservoir froid diminue et celle du réservoir chaud augmente de telle sorte que

$$\Delta S = \frac{|Q_c|}{T_c} - \frac{|Q_f|}{T_f} \geq 0. \quad (4.92)$$

42. Reif, Sec. 5.12

Ceci nous donne l'inégalité

$$\frac{|Q_c|}{T_c} \geq \frac{|Q_f|}{T_f} \quad (4.93)$$

$$\frac{T_f}{T_c} \geq \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \quad (4.94)$$

Pour un réfrigérateur, ou une thermopompe, il est naturel de définir l'efficacité comme étant le rapport entre la chaleur donnée à la source chaude et le travail fait de l'extérieur, par exemple en branchant le réfrigérateur ou la pompe thermique sur le réseau de l'Hydro-Québec. On a alors

$$\eta = \frac{|Q_c|}{w} = \frac{|Q_c|}{|Q_c| - |Q_f|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}} \quad (4.95)$$

L'inégalité obtenue des considérations entropiques nous permet de trouver un minimum pour la valeur du dénominateur, donc de trouver un maximum pour l'efficacité,

$$\eta \leq \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} \quad (4.96)$$

Une pompe thermique coûte $1/\eta$ en énergie de ce que coûterait le chauffage transformant le travail w directement en chaleur.

Exemple 4.11

Le rendement d'une telle machine est donc plus grand que l'unité. Si les températures froide et chaude sont près l'une de l'autre, il est facile de pomper de la chaleur de la froide à la chaude, mais cela devient de plus en plus difficile à mesure que la différence de température augmente. Par exemple, en hiver si votre maison est à 22°C alors que l'extérieur est à -18°C

$$\eta \leq \frac{1}{1 - \frac{273-18}{273+22}} \approx 7.4 \quad (4.97)$$

En principe donc, une machine ayant l'efficacité thermodynamique maximale pourrait encore vous épargner beaucoup d'énergie puisqu'elle pourrait vous apporter sept fois plus de chaleur dans la maison que si vous utilisiez directement l'effet Joule pour chauffer des calorifères avec l'électricité de l'Hydro-Québec (Sherbrooke!). Les pompes thermiques qu'on peut construire en pratique sont beaucoup moins efficaces que cela. Il n'est plus rentable de les faire fonctionner lorsque la température extérieure descend sous environ -20°C . En fait, dans une pompe thermique la température du liquide ou du gaz peut atteindre 140°C dans la maison. Ceci est rendu nécessaire par le fait que pour que la chaleur puisse être distribuée *rapidement* dans la maison, il faut souffler de l'air sur un élément beaucoup plus chaud que l'air environnant. Ce processus est évidemment irréversible. Déjà en utilisant 140°C comme température de fonctionnement, l'efficacité thermodynamique maximale de la pompe n'est plus que de 1.6 environ.

Remarquez que l'efficacité est d'autant plus grande pour une machine thermique que les températures des réservoirs sont éloignées, alors que pour les réfrigérateurs ou les thermopompes c'est l'inverse! C'est une question de définition de l'efficacité.

Pour terminer, voici une figure (4.27) représentant le cycle de Carnot pour un réfrigérateur (réversible) qui n'est rien d'autre que le moteur de la Fig. 4.25 fonctionnant à l'envers.

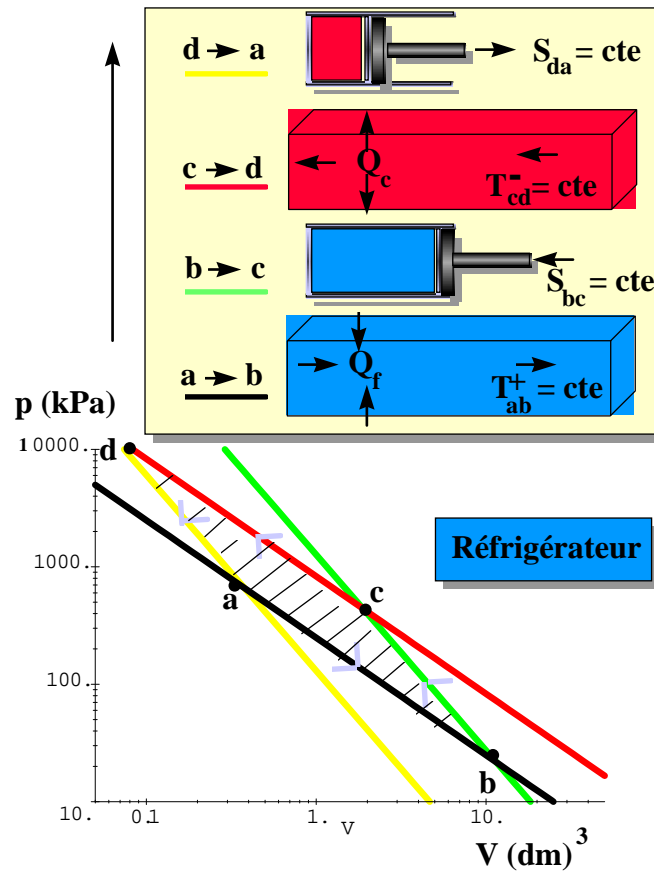


FIGURE 4.27

Cycle de réfrigération de Carnot pour 10^{-1} mole d'un gaz parfait. Le travail est donné par la surface de la région hachurée. L'isotherme bc est pour 1000K alors que l'isotherme da est pour 300K.

Remarquons que la substance contenue dans le réfrigérateur (en pratique du fréon ou un substitut) extrait de la chaleur du réservoir froid en étant elle-même à une température légèrement plus basse que le réservoir lorsqu'elle est en contact avec lui. En pratique, l'expansion de la substance tend à la rendre très froide et le réservoir l'empêche de devenir encore plus froide en lui fournissant l'énergie par échange thermique.

4.5 Résultats importants du chapitre

- On peut calibrer l'énergie interne des différents états macroscopiques d'un système en isolant ce système et en mesurant le travail fait pour passer d'un état à l'autre. L'énergie est mesurée par rapport à un état de référence.
- L'énergie interne du système peut alors être exprimée en fonction des différents paramètres externes et de la température.
- Lorsque l'énergie interne d'un système est calibrée, celui-ci peut alors être utilisé pour obtenir la chaleur gagnée ou perdue par un autre système lors d'un échange thermique.
- Pour relier la température absolue au paramètre thermométrique, il faut utiliser a) soit des relations théoriques obtenues de considérations microscopiques b) soit des relations théoriques obtenues de considérations macroscopiques. Comme exemple du premier cas, la relation $pV = Nk_B T$ pour les gaz parfaits peut être utilisée pour faire un thermomètre à gaz. Puisqu'on sait mesurer les chaleurs, la relation de Carnot pour une machine réversible, $|Q_1/Q_2| = T_1/T_2$ peut aussi en principe être utilisée pour mesurer la température absolue relative de deux réservoirs.
- Par définition, l'eau pure à son point triple est à une température absolue égale à 273.16 K exactement. Ceci définit l'échelle de température absolue. Par l'expérience, on détermine alors k_B et le nombre d'Avogadro.
- On définit la capacité calorifique à y constant comme

$$C_y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (4.98)$$

Par exemple, on parle de la capacité calorifique à volume ou pression constante.

- On définit aussi la chaleur spécifique molaire et la chaleur spécifique par kilogramme.
- On peut calculer la différence d'entropie entre deux états macroscopiques à l'aide de

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (4.99)$$

où, selon le processus, $dQ = C_p dT$ ou $C_V dT$.

- Parmi les conséquences de la définition absolue de l'entropie, notons

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) \sim T^\alpha \quad ; \quad \alpha > 0 \quad (4.100)$$

ainsi que l'inaccessibilité du zéro absolu.

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

- La température, le potentiel chimique et la pression sont des exemples de paramètres intrinsèquement intensifs. Lorsqu'un système à l'équilibre est divisé en deux par une paroi imaginaire, ces paramètres sont les mêmes des deux côtés. Un paramètre extensif par contre, tel l'énergie, est égal à la somme des énergies de chacun des sous-systèmes.
- Un moteur thermique est cyclique. Il extrait de la chaleur d'un réservoir chaud pour la transformer partiellement en travail et partiellement en chaleur. Cette dernière est rejetée dans un réservoir froid.
- La conservation de l'énergie (première loi) donne pour l'efficacité

$$\eta = \frac{W}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \quad (4.101)$$

où Q_f est égale à la chaleur gagnée par le réservoir froid et Q_c la chaleur perdue par le réservoir chaud.

- Il n'est pas possible de construire une machine plus efficace qu'une machine réversible. Pour une telle machine fonctionnant entre deux réservoirs de température fixe, l'efficacité maximum peut se calculer en posant que la diminution d'entropie du réservoir chaud est strictement égale à l'augmentation d'entropie du réservoir froid. On obtient donc en général

$$\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_i} \quad (4.102)$$

- Un réfrigérateur fonctionne dans le sens contraire d'un moteur. Il utilise du travail pour extraire de la chaleur d'un réservoir froid et la rejeter dans un réservoir chaud.

4.6 Problèmes

Problème 4.1 : Équilibre thermique et génération d'entropie ^a

Un calorimètre fait de 700g de cuivre contient 150g d'eau. Le tout est en équilibre à 20°C. Un expérimentateur place 25g de glace à 0°C dans le calorimètre et enferme le tout dans un isolant thermique.

A Lorsque la glace aura complètement fondu et que l'équilibre aura été atteint, quelle sera la température de l'eau? Pour faire ce calcul, vous pouvez faire l'approximation que les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température et vous devez savoir que celle du cuivre est de $0.418 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ alors que celle de l'eau est de $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. De plus, il faut 333 J de chaleur pour convertir 1g de glace en eau à température constante 0°C. Cette dernière quantité s'appelle la chaleur latente.

B Calculez le changement total d'entropie résultant du processus précédent.

C Après que la glace ait fondu et que l'équilibre ait été atteint, combien de travail doit-on faire, en joules, pour ramener la température à 20°C.

^a. Reif, Prob. 4.2

Problème 4.2 : Chaleur et entropie pour un gaz parfait ^a

La chaleur absorbée par une mole d'un gaz parfait dans un processus quasi-statique où sa température change de dT et son volume de dV est donné par

$$dQ = c dT + p dV \quad (4.103)$$

où c est sa chaleur spécifique molaire à volume constant et p est la pression $p = RT/V$.

A Trouvez une expression pour le changement d'entropie de ce gaz dans un processus quasi-statique qui le fait changer d'une température T_i et d'un volume V_i aux valeurs finales T_f et V_f .

B Choisissez deux chemins différents pour passer de l'état initial à l'état final et montrez que le résultat est indépendant de la façon dont on passe de l'état initial à l'état final.

C Si $T_i = T_f = T$ et $V_f > V_i$ et que le système est isolé du monde extérieur, le passage de V_i à V_f est-il réversible? Expliquez pourquoi en utilisant vos notions sur l'entropie et sur la relation entre probabilité et entropie.

Note historique : Cette dérivation du résultat thermodynamique obtenu en a) et b) a été donnée par Einstein. ^b Lorsqu'il y a des interactions entre les particules du gaz, il n'y a pas de généralisation probabiliste simple de ce raisonnement. Il faut plutôt pouvoir compter le nombre d'états accessibles $\Omega(E)$, une idée proposée par Boltzmann mais qu'il est difficile d'appliquer lorsqu'on ne sait pas a)

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

que le volume d'une cellule de l'espace des phases pour N particules est h^{3N} et b) qu'on n'a jamais eu l'idée qu'on peut se laisser la possibilité d'une incertitude δE en énergie sans que les résultats soient affectés. Einstein ne connaissait pas ces deux résultats et il croyait pouvoir se débrouiller seulement avec la théorie des probabilités élémentaires et $S = k_B \ln P$, même pour les gaz réels où on ne peut pas négliger les interactions entre particules. Il n'a pas réussi.^c

a. Reif, Prob. 4.3

b. Pais, p.71

c. Pais, p.72.

Problème 4.3 : Conséquences de la définition absolue de l'entropie^a

Un solide contient N ions magnétiques ayant un spin $1/2$. À température suffisamment élevée, chaque spin est orienté de façon complètement aléatoire, c'est-à-dire qu'il peut être dans n'importe lequel de ses deux états. Mais à température suffisamment basse, les interactions entre les ions magnétiques produisent du ferromagnétisme, avec le résultat que tous les spins deviennent orientés dans la même direction lorsque $T \rightarrow 0$. Une approximation grossière négligeant la chaleur spécifique à l'extérieur de l'intervalle $\frac{1}{2} T_1 < T < T_1$ suggère que la contribution à la capacité calorifique venant des spins, $C(T)$, est donnée par

$$C(T) = C_1 \left(2 \frac{T}{T_1} - 1 \right) \quad ; \quad \text{si } \frac{1}{2} T_1 < T < T_1 \quad (4.104)$$

$$= 0 \quad \text{autrement} \quad (4.105)$$

Utilisez des considérations entropiques pour trouver une expression explicite pour la valeur maximale de la constante C_1 .

a. Reif, Prob. 4.4

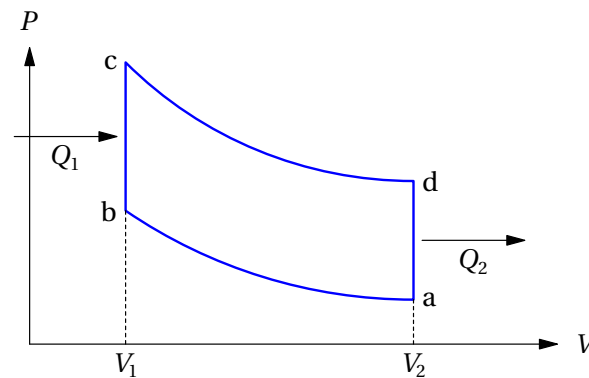


FIGURE 4.28
Cycle de Otto dans le plan $p - V$.

Problème 4.4 : Moteur à essence^a

Un moteur à essence, ou plus précisément le cycle d'un de ses pistons, peut être *approximativement* représenté par le cycle idéalisé $abcd$ montré dans le diagramme Fig. 4.28 ci-joint (Ce système de coordonnées $p - V$ s'appelle indicateur de Watt ou coordonnées de Clapeyron). Ce type de moteur est un moteur à cycle de Otto, nommé ainsi en l'honneur de l'inventeur allemand Nikolaus August Otto. La partie $a \rightarrow b$ représente la compression adiabatique du mélange air-essence, $b \rightarrow c$ l'augmentation de pression à volume constant due à l'explosion du mélange, $c \rightarrow d$ l'expansion adiabatique du mélange durant lequel le piston fait du travail, et $d \rightarrow a$ le refroidissement du gaz à volume constant.

Supposons que ce cycle soit fait de façon quasi-statique pour une quantité fixe de gaz parfait ayant une chaleur spécifique constante. Calculez l'efficacité η , c'est-à-dire le rapport entre le travail fait et la chaleur absorbée Q_1 , exprimant votre réponse en fonction de V_1 , V_2 , et $\gamma \equiv c_p/c_V$. Pour ce faire, procédez en suivant les étapes suivantes.

A Obtenez les chaleurs absorbées et émises en fonction de la chaleur spécifique c_V et des différences de température aux différents points a, b, c, d .

B Utilisez la première loi pour trouver le travail fait dans le cycle et exprimer l'efficacité en fonction d'un rapport de températures.

C Simplifiez l'expression précédente en utilisant l'hypothèse que le cycle est réversible pour obtenir une relation entre les différentes températures.

D Réécrivez ensuite l'efficacité en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits ainsi que l'expression $pV^\gamma = \text{cst}$ dans un processus adiabatique.

Le rapport de compression, V_2/V_1 est environ 8 pour un moteur d'automobile, ce qui correspond à une efficacité de 0.56 pour l'air ($\gamma = 7/5$). C'est bon mais pas autant que l'efficacité d'un cycle de Carnot opérant entre la température la plus froide et la plus chaude de ce cycle. L'efficacité réelle d'un moteur à essence (20% à 30%) est encore moindre à cause de la friction, des pertes de chaleur par conduction et la combustion incomplète de l'essence.^b

^a. Reif, Prob. 5.25

^b. David V. Schroeder, Thermal Physics

Problème 4.5 : γ pour un gaz parfait

En calculant le travail total fait dans le problème précédent à l'aide de l'expression $\int p dV$ et $pV^\gamma = \text{cst}$ plutôt qu'en utilisant la première loi, prouvez que pour un gaz parfait,

$$\frac{c_V}{R} = \frac{-1}{1-\gamma}$$

Problème 4.6 : Expansion de l'univers^a

Dans la théorie du big bang, l'énergie de la radiation initialement confinée dans une toute petite partie de l'espace, s'étend de façon adiabatique en gardant une forme sphérique. Nous allons trouver une conséquence importante de cette théorie. En utilisant

$$T dS = dE + p dV$$

ainsi que le résultat

$$p = \frac{E}{3V} \quad (4.106)$$

qui est valable pour les photons,

A Trouvez la relation de proportionnalité entre énergie interne et volume pour un gaz de photons soumis à un processus quasistatique où il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur.

On sait aussi que dans un gaz de photons, (un corps noir) la densité d'énergie est une fonction seulement de la température, tel que donné par la loi dite de Stefan-Boltzmann

$$\frac{E}{V} = a T^4 \quad (4.107)$$

où

$$a = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} \quad (4.108)$$

est une constante.

Utilisant ce résultat ainsi que celui trouvé en a),

B Obtenez la relation de proportionnalité entre la température T de la radiation et le rayon R de l'univers.

Remarque 4.23. On peut mesurer la distance de certaines galaxies par rapport à nous et, à l'aide de l'effet Doppler, on peut déduire la vitesse à laquelle ces galaxies s'éloignent de nous. De là on peut estimer l'âge de l'univers. La vitesse des galaxies qui vont le plus vite (de l'ordre de la vitesse de la lumière) ainsi que l'âge de l'univers nous permettent de trouver son rayon. On peut aussi estimer l'âge de l'univers lorsque les photons étaient à une température de 3,000 K. Lorsque la température est devenue plus faible que celle-ci, les atomes d'hydrogène se sont formés et la radiation n'a presque plus interagi avec la matière qui est devenue transparente, excepté pour quelques raies d'absorption. L'expansion du gaz de photons est adiabatique, en bonne approximation, depuis ce temps.

Historiquement, Gamow avait prédit à l'aide du modèle du big bang que l'univers actuel devait être rempli de photons ayant une température moyenne de 3 K. Ceci correspond à une énergie dans la gamme des hyperfréquences (micro-ondes). Le prix Nobel de physique a été donné à Arno Penzias et Robert Wilson de Bell Laboratories pour leur découverte (accidentelle) en 1965 de cette radiation dite «fossile». Grâce au satellite artificiel COBE, (Cosmic Background Explorer) qui a été lancé il y a quelques années et qui fonctionne toujours, on connaît beaucoup de détails sur le

spectre d'énergie de cette radiation fossile. (Plus récemment, le satellite WMAP a été envoyé pour cartographier l'anisotropie de cette radiation. Le W est pour «Wilkinson» un des pionniers de ce domaine). Dans ce problème, nous vous demandons seulement de

C Trouver le rayon qu'avait l'univers au moment où la radiation s'est découplée de la matière, sachant que l'âge de l'univers est de l'ordre de quinze milliards d'années.

Remarque 4.24. Les théories dites «inflationnistes» de l'univers proposent un estimé différent pour le rayon de l'univers.

Remarque 4.25. La prochaine fois que vous trouvez qu'il n'y a rien à la télévision, déconnectez le câble et cherchez un poste où il n'y a que de la «neige». Environ 1% de cette neige est causée par la radiation fossile. La naissance de l'univers est toujours à l'affiche.^b

a. Q 1058

b. *A short Story of Nearly Everything*, (Black Swan book, 2004), p31, par Bill Bryson, un ouvrage divertissant et très informatif sur l'histoire des sciences. Chaudement recommandé.

Problème 4.7 : Chauffage par contact

Un matériel est amené d'une température T_i à une température T_f en le plaçant successivement en contact avec une série de N réservoirs à des températures $T_i + \Delta T$, $T_i + 2\Delta T, \dots, T_i + N\Delta T$ où $T_i + N\Delta T = T_f$. En supposant que la chaleur spécifique du système est indépendante de la température, trouvez le changement d'entropie total du système et de l'ensemble des réservoirs. Quel est le changement d'entropie dans la limite $N \rightarrow \infty$ pour T_i et T_f fixes?^a

a. Q 1060

Problème 4.8 : Fluctuations d'énergie

Utilisez le résultat d'Einstein sur la distribution d'énergie, tel que dérivé dans les notes de cours à la section 3.2.10, pour trouver l'écart type des fluctuations d'énergie d'un système en contact avec un réservoir de chaleur. Exprimez votre résultat en fonction de la capacité calorifique et de la température absolue.

4. Paramètres thermodynamiques et machines thermiques

CHAPITRE 5

APPLICATIONS DE LA THERMODYNAMIQUE

Dans le présent chapitre, nous allons tenter de tirer quelques conséquences des énoncés apparemment anodins que sont les lois de la thermodynamique. Ces conséquences sont multiples et elles sont indépendantes du modèle considéré. Tout modèle microscopique doit satisfaire les relations qui sont des conséquences de la thermodynamique.

Selon Albert Einstein «Une théorie est d'autant plus impressionnante que ses prémices sont simples, le nombre de phénomènes différents qu'elle relie élevé et son domaine d'applicabilité grand. D'où l'impression profonde que la thermodynamique classique a faite sur moi. C'est la seule théorie physique au contenu universel qui, j'en suis convaincu, ne sera jamais remplacée à l'intérieur du domaine d'applicabilité de ses concepts de base». (<http://en.wikiquote.org/wiki/Thermodynamics>) (http://www-personal.umich.edu/~nori/course/physics_406_quotes.html)

Les conséquences des lois de la thermodynamique s'obtiennent généralement en se souvenant simplement que énergie et entropie sont des fonctions d'état dépendant de quelques variables macroscopiques. Le fait que l'entropie soit une fonction concave de ses arguments jouera aussi un rôle important. On prend ensuite des dérivées partielles de ces fonctions d'état qui représentent différents processus thermodynamiques, c'est-à-dire absorption de chaleur, travail mécanique, ou le changement de température produit par l'absorption de chaleur etc... L'existence de fonctions d'état permet d'écrire un très grand nombre de relations entre des processus thermodynamiques apparemment différents. C'est dans ce grand nombre de relations entre quantités physiques mesurables que réside la puissance prédictive de la thermodynamique. Mathématiquement, on obtient simplement ces relations dites thermodynamiques, en faisant des changements de variables et en prenant des dérivées partielles.

À la fin de ce chapitre, vous pourrez expliquer plusieurs propriétés des gaz parfaits, entre autres pourquoi, lorsque exprimée en fonction de T et de V , l'énergie interne est indépendante de V et ne dépend que de T . Vous pourrez aussi comprendre la différence entre chaleurs spécifique à pression et à volume constant, expliquer comment calculer l'entropie à partir de la chaleur spécifique. Vous connaîtrez aussi la signification physique et l'utilité des «potentiels thermodynamiques», c'est-à-dire enthalpie, énergie libre de Helmholtz et de Gibbs et les relations de Maxwell entre dérivées thermodynamiques. Le passage d'un potentiel thermodynamique à un autre se faisant par une transformation de Legendre, vous vous familiariserez avec ce concept d'une utilité beaucoup plus générale. Vous saurez relier la différence entre chaleur spécifique à pression et à volume constant pour une substance homogène quelconque, à d'autres propriétés thermodynamiques, obtenir l'énergie interne et l'entropie d'une substance dans un cas quelconque. Finalement, vous pourrez aussi comprendre le processus d'étranglement d'un gaz et pourquoi ce genre de processus peut autant réchauffer que refroidir un gaz selon la température où l'expérience est faite.

5.1 Équations de base et changements de variables

Nous allons maintenant rappeler les équations de base de la thermodynamique, et discuter des changements de variables qui sont possibles. C'est dans l'existence de fonctions d'état et la possibilité de faire des changements de variables que réside le secret pour trouver des relations thermodynamiques.

5.1.1 Notre loi de base est $T dS = dE + p dV - \mu dN$ ¹

Plus concrètement, tout ce que nous ferons dans le présent chapitre sera une conséquence de la première loi,

$$dQ = dE + dW \quad (5.1)$$

appliquée au cas quasi-statique où la deuxième loi nous permet aussi d'écrire que

$$dQ = T dS. \quad (5.2)$$

Cette équation n'est pas trop surprenante lorsqu'on se souvient que $T = (\partial E / \partial S)_{V,N}$.

En général, le travail mécanique dW dépendra de la substance considérée. Par exemple, le travail pourrait être fait en changeant l'aimantation d'un corps en présence d'un champ magnétique H . Le travail pourrait dépendre alors du produit $H \cdot dM$ où M est l'aimantation. Pour le cas simple *d'une substance dont le nombre de particules est fixe*, le travail quasi-statique fait par la substance en changeant par exemple le volume se calcule sous la forme $dW = p dV$. C'est le cas que nous considérons principalement dans le présent chapitre.

L'entropie étant une fonction des variables mécaniques énergie et volume, comme nous avons vu au chapitre trois, nous avons

$$\frac{1}{T(E, V)} = \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \right)_V \quad (5.3)$$

$$\frac{p(E, V)}{T(E, V)} = \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \right)_E \quad (5.4)$$

Notre équation de départ fondamentale s'écrit donc sous la forme,

$$dS(E, V) = \frac{1}{T(E, V)} [dE + p(E, V) dV] \quad (5.5)$$

Dans les équations ci-dessus, bien que nous n'ayons pas spécifié le nombre de particules, il est clair qu'il doit être connu pour pouvoir faire des calculs. En réalité l'entropie dépend non seulement de l'énergie et du volume, elle dépend aussi du nombre de particules!

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad (5.6)$$

1. Reif, p.152,153.

Nous savons même qu'associé au nombre de particules, il y a le potentiel chimique

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (5.7)$$

ce qui veut dire que, dans le cas général, à la place de l'Éq.(5.5) nous devrions considérer

$$dS(E, V, N) = \frac{1}{T(E, V, N)} [dE + p(E, V, N) dV - \mu(E, V, N) dN] \quad (5.8)$$

Il deviendra absolument nécessaire de considérer explicitement le nombre de particules seulement dans le cas des réactions chimiques. Dans tout ce qui suit, il suffira de supposer le nombre de particules connu et fixé. Dans ce cas, $dN = 0$ et nous ne nous compliquerons pas la vie en écrivant explicitement la dépendance en N , même si elle est toujours là! L'équation Éq.(5.5) suffira dans ce cas.

5.1.2 Parce que l'entropie est une fonction concave, on peut faire des changements de variables arbitraires et utiliser autre chose que les variables mécaniques E, V, N pour décrire un système macroscopique. Par exemple, à N constant, $T dS(p, T) = dE(p, T) + p dV(p, T)$.

Nous savons depuis les chapitres deux et trois que l'entropie augmente avec l'énergie et qu'elle augmente avec le volume.² Donc,

$$\left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \right)_V > 0 \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \right)_E > 0 \quad (5.10)$$

La première de ces inégalités nous permet de dire qu'à volume fixe il y a une relation biunivoque entre entropie et énergie. On peut donc trouver la fonction $E(S, V)$. En effet, comme l'entropie est une fonction monotone croissante de l'énergie, l'énergie détermine l'entropie de façon unique et vice versa. L'exemple graphique de la figure 5.1 démontre ceci de façon éloquente.

Pour chaque E il n'y a qu'un S et vice-versa. Si la fonction n'avait pas été monotone croissante (ou décroissante), cela n'aurait pas été vrai comme le démontre le contre exemple de la figure (5.2).³

Dans ce graphique, il y a deux valeurs de l'énergie, E_1 et E_2 qui correspondent à la même valeur de l'entropie. En résumé, le raisonnement ci-dessus montre que sachant $S(E, V)$ on peut trouver sans aucune ambiguïté $E(S, V)$ et vice-versa.

La deuxième inégalité $(\partial S(E, V)/\partial V)_E > 0$ ci-dessus nous dit de même qu'à énergie donnée il y a une relation biunivoque entre entropie et volume. On peut donc trouver $V(E, S)$.

Le fait que l'entropie soit une fonction concave nous permet de faire d'autres changements de variables du type suivant. Rappelons d'abord cette notion de concavité. Elle est simplement une

2. C'est une autre façon de dire que la température et la pression sont des quantités positives.

3. Le seul cas où l'entropie n'est pas une fonction monotone croissante de l'énergie est celui où le système a une énergie maximale, comme par exemple un système de spins. Tel que discuté dans les problèmes, on rencontre dans ce cas toutes sortes d'anomalies, dont des températures négatives.

5. Applications de la thermodynamique

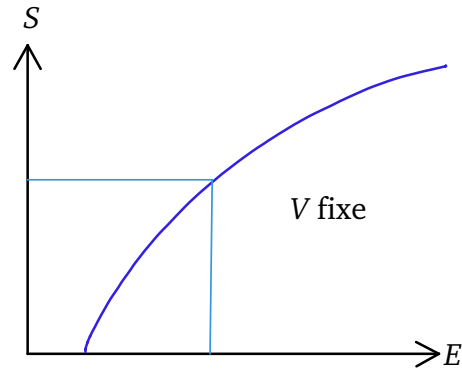


FIGURE 5.1

L'entropie comme fonction monotone croissante de l'énergie.

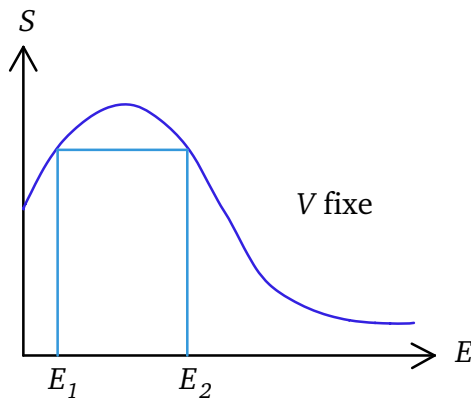


FIGURE 5.2

Contre exemple : Une fonction non-monotone. Il y a deux valeurs de l'énergie pour une même valeur de l'entropie.

conséquence du fait que l'entropie, en fonction de variables macroscopiques, est maximale dans un système microcanonique, comme nous l'avons vu à la section 3.3.5

$$\left(\frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial E^2} \right)_V \leq 0. \quad (5.11)$$

De cette inégalité, on peut déduire qu'à chaque valeur de la température correspond une seule valeur de l'énergie ou de l'entropie et vice-versa. Algébriquement, ceci se démontre en rappelant que l'inégalité ci-dessus implique, tel que démontré au chapitre trois, que la température est une fonction monotone croissante de l'énergie. Rappelons la preuve

$$\left(\frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial^2 E} \right)_V = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} \leq 0 \quad (5.12)$$

Graphiquement, nous pouvons voir ce résultat à partir de la figure 5.3.

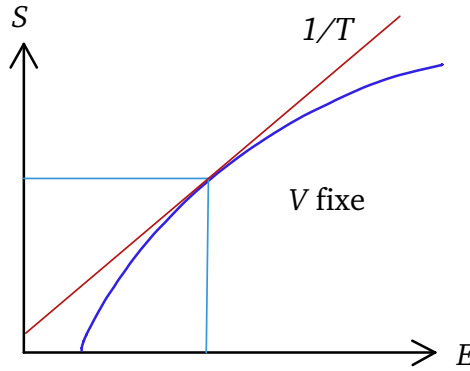


FIGURE 5.3

L'entropie est une fonction concave. De ce fait, on déduit qu'à chaque valeur de la pente (température) correspond une seule valeur de l'entropie. À volume fixe, il y a une correspondance biunivoque entre ces deux variables.

Il est clair qu'à chaque valeur de la pente il ne correspond qu'une valeur de l'entropie ou de l'énergie. En d'autres mots, on peut écrire S et E comme fonctions de la température et du volume, $S(T, V)$ ou $E(T, V)$ plutôt que d'écrire la température comme fonction de l'énergie et du volume $T^{-1}(E, V) = (\partial S / \partial E)_V$.

Si S n'avait pas été concave, ceci n'aurait pas été vrai, comme le démontre le contre exemple de la figure 5.4

La fonction sur cette figure est monotone croissante, mais il est clair que deux valeurs de l'énergie et de l'entropie correspondent à la même valeur de la température parce que S n'est pas une fonction concave de l'énergie.

En résumé, parce que l'entropie est une fonction concave, on peut aussi utiliser la température comme variable, indépendante, c'est-à-dire qu'on peut écrire $S(T, V)$ ou $E(T, V)$.

Des résultats analogues s'appliquent à la dépendance en volume, qui peut être remplacée par une dépendance en pression. En effet

$$\left(\frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial V^2} \right)_E \leq 0 \quad (5.13)$$

5. Applications de la thermodynamique

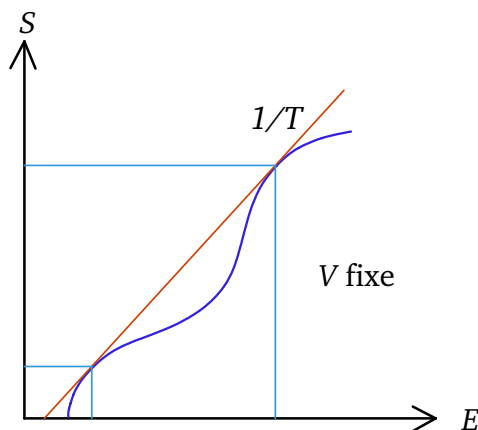


FIGURE 5.4

Contre exemple : Une fonction monotone croissante mais qui n'est pas concave. On voit qu'il peut y avoir deux valeurs de l'entropie et de l'énergie pour une seule valeur de la température.

nous dit qu'il y a correspondance univoque entre la pente

$$\left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T} \quad (5.14)$$

et l'entropie. Au lieu d'exprimer l'entropie comme fonction de E et de V , $S(E, V)$, on peut l'exprimer comme fonction de E et de p/T , $S(E, p/T)$.

Les cas où les dérivées secondes s'annulent sont effectivement problématiques. La correspondance biunivoque disparaît. Ceci se produit lorsqu'il y a une transition de phase de «deuxième espèce». Lorsque $(\partial^2 S(E, V)/\partial E^2)_V = 0$, la capacité calorifique à volume constant devient infinie $C_V = (\partial E/\partial T)_V = \infty$, comme on peut le vérifier à partir de l'Eq.(5.12). De même lorsque $(\partial^2 S(E, V)/\partial V^2)_E = 0$, la compressibilité devient infinie. Nous reviendrons sur le cas des transitions de phase à la prochaine session.

En conclusion, dans cette section nous avons utilisé une partie de la deuxième loi, i.e. $\Delta S \geq 0$ pour un système isolé dont on libère les contraintes. Cette partie de la deuxième loi nous permet de démontrer, comme nous l'avons fait au chapitre trois, que l'entropie est une fonction concave de ses arguments E et V .

Nous avons vu que s'il n'y a pas de transition de phase, les propriétés de l'entropie, dont la concavité, impliquent que parmi les cinq fonctions thermodynamiques S, E, p, T, V , on peut en choisir deux, n'importe lesquelles, comme indépendantes et exprimer toutes les autres en fonction de ces deux variables. Par exemple, si on fixe p et T , alors pour une substance donnée, son volume, son entropie et son énergie interne seront déterminées : $V(p, T), E(p, T), S(p, T)$. C'est ce résultat fondamental qui nous permet de faire les changements de variables que nous décrirons ci-dessous et qui sont à la base de la majorité des résultats thermodynamiques intéressants.

Il est aussi très important de noter que l'équation générale Éq.(5.5) peut donc aussi se réécrire

$$T dS(p, T) = dE(p, T) + p dV(p, T) \quad (5.15)$$

ou

$$T dS(V, T) = dE(V, T) + p(V, T) dV \quad (5.16)$$

ou etc... En d'autres mots, non seulement les fonctions elle-mêmes, mais évidemment les différentielles apparaissant dans l'expression précédente peuvent être fonctions de n'importe quelle paire de variables. L'équation $T dS = dE + p dV$ est valable pour les processus quasi-statiques et les différentielles y apparaissant peuvent être fonction de n'importe quelle paire de variables. Par exemple si on décide que V et T sont les variables indépendantes, alors

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad (5.17)$$

5.1.3 Deux identités pour les dérivées partielles de fonctions de deux variables.

La dernière expression trouvée pour dE est simplement un résultat général pour la différentielle d'une fonction de deux variables. La physique est dans $dE = T dS - p dV$ et les mathématiques dans la théorie des fonctions de plusieurs variables! Si on écrit l'entropie en fonction de p et T comme variables indépendantes par exemple, on a

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (5.18)$$

En général, pour A fonction de B et C , on a

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C dB + \left(\frac{\partial A}{\partial C} \right)_B dC \quad (5.19)$$

De ce résultat général, on tire des propriétés importantes pour les dérivées des fonctions de deux variables. Par exemple, en mettant $dC = 0$ dans notre équation de base (5.19) on a

$$dA|_C = \left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C dB|_C \quad (5.20)$$

où les différentielles sont prises à C constant. Du résultat précédent, on a donc

$$1 = \left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial A} \right)_C \quad (5.21)$$

$$\boxed{\frac{1}{\left(\frac{\partial B}{\partial A} \right)_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C} \quad (5.22)$$

Finalement, en posant $dA = 0$, on a, par un raisonnement analogue au précédent,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C} \right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial C} \right)_B = 0. \quad (5.23)$$

Sous une forme plus facile à retenir à cause de sa ressemblance avec la règle d'enchaînement, on peut réécrire ce dernier résultat Éq.(5.23) en utilisant Éq.(5.22)

$$\boxed{\left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C} \right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A} \right)_B = -1} \quad (5.24)$$

5.2 Propriétés des gaz parfaits

Avant de nous lancer dans les cas tout à fait généraux, nous allons illustrer le type de calcul qu'on fait en thermodynamique à l'aide d'un exemple simple, celui des gaz parfaits.

Nous avons déjà défini ce que nous entendions par gaz parfait. En pratique, un mélange de gaz comme l'azote moléculaire N_2 à la pression atmosphérique et à la température de la pièce n'est pas si loin de cette idéalisation. À l'aide de mesures simples de volume et de pression, on sait depuis bien longtemps que les gaz parfaits obéissent à la loi de Boyle-Mariotte

$$pV = \nu RT \quad (5.25)$$

La relation $p(V, T)$ est ce qu'on appelle en général l'équation d'état.

Cette simple expression nous permet déjà d'illustrer ce que nous avons mentionné à la section précédente, soit qu'on peut écrire trivialement les fonctions suivantes (comme d'habitude on sous-entend la dépendance en ν)

$$p(V, T) = \nu RT/V \quad (5.26)$$

$$V(T, p) = \nu RT/p \quad (5.27)$$

$$T(p, V) = pV/\nu R. \quad (5.28)$$

Puisque nous avons trois variables et une relation entre elles, n'importe laquelle des variables peut s'écrire comme une fonction de deux autres. Il ne nous manque que deux fonctions thermodynamiques, soit l'énergie E et l'entropie S . Nous verrons qu'une mesure d'une des chaleurs spécifiques (celle à volume constant) nous suffira pour déterminer E . L'entropie pourra ensuite être calculée sans que nous ayons à faire de mesures supplémentaires.

Dans la première sous-section, nous allons montrer que la loi de Boyle et les notions générales de thermodynamique suffisent pour prouver que l'énergie d'un gaz parfait exprimée en fonction de T et de V ne dépend que de T . Puis nous montrerons que la chaleur spécifique à pression constante peut s'obtenir de celle à volume constant sans que des mesures supplémentaires soient nécessaires. De là, nous déduirons qu'une mesure de n'importe quelle chaleur spécifique suffit pour obtenir l'énergie interne. Nous concluons en obtenant la relation pression-volume dans un processus adiabatique, i.e. $p(V, S)$.

Cette section illustre donc, dans le contexte très simple du gaz parfait, la façon de penser du thermodynamicien. À partir du minimum de mesures, déduire le maximum de conséquences pour les propriétés d'une substance. Dans les calculs microscopiques, c'est l'entropie par exemple qu'on calcule pour en déduire ensuite des propriétés comme la chaleur spécifique, l'équation d'état etc. Nous ferons même une légère digression dans cette section pour obtenir la chaleur spécifique à partir d'un calcul microscopique de l'entropie. Cependant, du point de vue thermodynamique, on fait plutôt la démarche inverse : On mesure la chaleur spécifique, l'équation d'état, le coefficient de dilatation thermique, ainsi de suite, et on en déduit l'entropie, l'énergie...

5.2.1 L'égalité des dérivées croisées permet de prouver que pour un gaz parfait, $(\partial E / \partial V)_T = 0$.

En fait nous savons depuis les calculs microscopiques que nous avons faits au chapitre deux, que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Supposons que nous soyons au XIXe siècle et que nous ignorions ce résultat. En fait, c'est Joule qui a expérimentalement » prouvé» ce résultat de la façon suivante.

Remarque 5.1. *Remarque historique⁴ sur la dilatation libre des gaz, par Joule. Celui-ci mis dans un bassin d'eau un récipient. Ce récipient était divisé en deux par une paroi qu'on pouvait ouvrir de l'extérieur sans perturber le système. D'un côté il y avait un gaz et de l'autre le vide. Joule mesura la température du bassin d'eau et du récipient et s'assura que le tout était à l'équilibre. Ensuite, il ouvrit la valve pour laisser le gaz se précipiter dans le côté vide, et remesurera la température. Il se rendit compte qu'elle n'avait pas changé! Il en conclut donc qu'il n'y avait pas eu d'échange de chaleur entre l'eau et le récipient et donc que **l'énergie interne du gaz était indépendante du volume occupé par celui-ci**. Avec nos idées modernes, ce résultat n'est pas surprenant puisque dans un gaz parfait l'énergie interne n'est que l'énergie cinétique des particules et celle-ci ne peut pas changer si on ne fait pas de travail. Or, en laissant le gaz se détendre librement, aucun travail n'est accompli. Il est intrigant de noter que les historiens des sciences croient en fait que Joule n'avait pas la précision expérimentale suffisante pour vraiment prouver ce qu'il avançait comme conclusion de son expérience.*

Comme nous avons l'avantage sur Joule de connaître la thermodynamique, montrons que cette théorie prédit précisément le résultat que Joule a trouvé expérimentalement. Nous partons de notre loi générale

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (5.29)$$

Nous désirons éventuellement connaître l'énergie interne en fonction de la température et du volume. En particulier, nous voulons prouver que $(\partial E / \partial V)_T = 0$ pour toute température, c'est-à-dire que l'énergie ne dépend pas du volume à température constante. Il est donc naturel d'utiliser ces variables indépendantes. En utilisant l'équation d'état pour réécrire p/T et en prenant des dérivées de notre loi générale nous obtenons

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \quad (5.30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (5.31)$$

Nous avons évidemment posé qu'à volume constant le volume ne varie pas!

Pour arriver au résultat cherché, il suffit ensuite d'utiliser l'égalité des dérivées croisées, un des trucs favoris des thermodynamiciens

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T \quad (5.32)$$

Ce résultat est valable parce que pour une fonction de deux variables, l'ordre des dérivées n'est pas important, comme on peut facilement le prouver en retournant à la définition de dérivée.

4. Reif, p.155

5. Applications de la thermodynamique

Preuve :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \\
 \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x &= \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta y} \times \left[\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)}{\Delta x} \right. \\
 &\quad \left. - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \right] \\
 &= \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y) - f(x + \Delta x, y) + f(x, y)}{\Delta x \Delta y}
 \end{aligned}$$

Dans le dernier membre de droite, il est clair que x et y ont été traitées de la même façon. Il n'est plus possible de décider si la dérivée partielle par rapport à y a été prise avant ou après celle par rapport à x , en autant évidemment que ces dérivées existent.

L'égalité des dérivées croisées Éq.(5.32) ci-dessus est généralement écrite sous la forme abrégée suivante

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \quad (5.33)$$

Évidemment, on pourrait dans cette équation remplacer S par E ou par n'importe quelle fonction d'état.

Tirons maintenant profit de l'égalité des dérivées croisées en utilisant nos résultats précédents. En dérivant l'Éq.(5.30) on obtient

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{\nu R}{V} \right) \right)_V \\
 &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}
 \end{aligned} \quad (5.34)$$

alors qu'en dérivant Éq.(5.31) on a

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \quad (5.35)$$

Posant l'égalité les deux derniers résultats et utilisant

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \quad (5.36)$$

prouve le résultat que nous cherchions, c'est-à-dire que pour toute température

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (5.37)$$

La loi de Boyle et la thermodynamique nous permettent donc de prouver que l'énergie interne d'un gaz parfait exprimée en fonction de T et de V ne dépend que de T . Nous pouvons donc obtenir l'énergie interne purement à partir de la chaleur spécifique à volume constant. En effet, la relation

$$\delta Q = dE + p dV \quad (5.38)$$

montre qu'à volume constant, la chaleur absorbée dans un processus est directement reliée au changement d'énergie interne. En particulier

$$c_V \equiv \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad (5.39)$$

L'énergie interne pour un volume donné peut donc s'obtenir pour une substance quelconque en intégrant $c_V(V, T)$ par rapport à la température. Pour un gaz parfait, l'énergie étant indépendante du volume, il suffit de faire cette intégrale pour un volume donné et le tour est joué.

Remarque 5.2. *Nous verrons plus loin que dans le cas général, c'est-à-dire pour un gaz qui n'est pas nécessairement parfait, une mesure de $c_V(V, T)$ pour un volume donné suffit pour trouver cette quantité pour un volume quelconque lorsqu'on connaît l'équation d'état.*

5.2.2 L'équation d'état du gaz parfait et la thermodynamique permettent de montrer que $c_p = c_V + R$ ⁵

Supposons que par malheur la mesure de chaleur spécifique à volume constant soit impossible et que seulement une mesure à pression constante soit disponible. Dois-je m'attrister? Non, encore une fois la thermodynamique vient à notre rescousse. Commençons par notre définition de base

$$\delta Q = dE + p dV \quad (5.40)$$

Prenant V et T comme variables indépendantes, on écrit dE en fonction de dT et dV , ce qui donne, d'après la section précédente,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = \nu c_V dT \quad (5.41)$$

puisque pour un gaz parfait $(\partial E / \partial V)_T = 0$. Donc, pour un gaz parfait on a de façon tout à fait générale,

$$\delta Q = dE + p dV = \nu c_V dT + p dV \quad (5.42)$$

La chaleur spécifique molaire à pression constante peut maintenant se calculer en sachant la variation δQ causée soit par dT directement ou soit indirectement à partir du fait qu'il y a une variation dV causée par la modification de la température à pression constante. Plus spécifiquement, directement de l'équation précédente on obtient,

$$\nu c_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \nu c_V + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (5.43)$$

5. Reif, Sec. 5.2

5. Applications de la thermodynamique

Remarque 5.3. Ce dernier résultat s'obtient aussi de l'Éq.(5.42) en changeant de variables pour utiliser p et T comme variables indépendantes. On a alors besoin de

$$dV = \left(\frac{dV}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{dV}{dp} \right)_T dp \quad (5.44)$$

ce qui donne pour dQ le résultat

$$dQ = \nu c_V dT + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p dT + p \left(\frac{dV}{dp} \right)_T dp \quad (5.45)$$

Le coefficient de dT est $(dQ/dT)_p$ ce qui nous redonne bien le résultat (5.43).

La dérivée apparaissant dans l'expression (5.43) pour la capacité calorifique molaire à pression constante c_p est reliée au coefficient de dilatation thermique isobare $\alpha = -(dV/dT)_p / V$. La quantité $(dV/dT)_p$ s'obtient facilement à l'aide de l'équation d'état écrite sous la forme $V(p, T) = \nu RT/p$ qui nous donne immédiatement

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{\nu R}{p} \quad (5.46)$$

En substituant dans notre expression précédente pour c_p on obtient le lien entre chaleur spécifique à volume et à pression constante

$$c_p = c_V + R \quad (5.47)$$

La chaleur spécifique à pression constante est plus grande que celle obtenue à volume constant car la chaleur absorbée par le système à pression constante peut être transformée aussi en travail, pas seulement en énergie interne. À volume constant toute la chaleur absorbée va en énergie interne et donc en augmentation de la température.

Définition 5.1. Isobare : On dit qu'une dérivée thermodynamique est isobare lorsqu'elle est prise à pression constante.

Nous terminons cette section satisfaits. Nous savons qu'une mesure d'une chaleur spécifique quelconque suffit à nous permettre d'obtenir par intégration l'énergie interne du système. En effet, soit que nous ayons mesuré directement $c_V(T)$, soit que nous ayons mesuré c_p ce qui nous permet quand même d'obtenir $c_V = c_p - R$. Ensuite, comme l'énergie ne dépend que de la température, nous avons

$$E(V, T) - E(V, T_0) = \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = \int_{T_0}^T c_V(T) dT. \quad (5.48)$$

Il ne nous reste plus qu'à calculer l'entropie et nous connaissons tout sur la thermodynamique du gaz parfait. Avant de procéder, nous faisons une courte digression dans la sous-section suivante pour calculer la chaleur spécifique d'un gaz parfait à partir de nos connaissances microscopiques. Un vrai thermodynamicien serait simplement allé au laboratoire pour obtenir cette chaleur spécifique. Nous comparerons donc calcul microscopique et mesures.

5.2.3 À partir du calcul microscopique de l'entropie d'un gaz parfait, on peut en déduire les chaleurs spécifiques⁶

Nous avons obtenu au chapitre deux que le nombre d'états accessibles pour un gaz d'atomes sans interaction était donné par

$$\Omega(E, V) = B V^N E^{3N/2} \quad (5.49)$$

Le facteur B est une constante que nous n'avons pas besoin de spécifier. Les autres facteurs s'expliquent en se souvenant que le nombre d'états accessibles était obtenu en intégrant sur les coordonnées et les quantités de mouvement de chaque particule. L'intégrale sur chacune des positions a donné un facteur V pour chaque particule. L'intégrale sur les quantités de mouvement de son côté était proportionnelle à $E^{3N/2}$. En effet, cette intégrale multiple était contrainte par $E = \sum_{i=1}^N p_i^2 / (2m)$ ce qui correspond au calcul du volume d'une sphère de rayon $\sqrt{2mE}$ dans l'espace des p_i . Cet espace est de dimension $3N$.

À partir du résultat pour $\Omega(E, V)$, nous obtenons

$$\ln \Omega = \ln B + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E \quad (5.50)$$

Utilisant ensuite la définition de la température

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \quad (5.51)$$

or

$$E = \frac{3N}{2} k_B T = \nu \frac{3}{2} RT \quad (5.52)$$

Ce résultat peut se comprendre intuitivement en disant qu'à chaque degré de liberté est associé une énergie $\frac{1}{2} k_B T$. Nous prouverons plus rigoureusement au chapitre 7 ce *théorème d'équipartition*, valable pour les systèmes classiques.

La thermodynamique nous avait permis de démontrer que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Microscopiquement, nous avons explicitement trouvé cette dépendance. La chaleur spécifique s'obtient par une simple dérivée

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (5.53)$$

Ce résultat n'est valable que pour les gaz monoatomiques, comme nous pouvons le constater en regardant quelques résultats expérimentaux pris à 15°C et une atmosphère.⁷

6. Reif, p.157

7. Reif, p.157

J.R. Partington et W.G. Schilling *The Specific Heats of Gases*, p.201, Benn, London, 1924

5. Applications de la thermodynamique

Gaz	symbole	c_V ($\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$)	$\gamma = c_p/c_V$ (exp.)	$\gamma = 1 + R/c_V$
Helium	He	12.5	1.666	1.666
Argon	Ar	12.5	1.666	1.666
Azote	N_2	20.6	1.405	1.407
Oxygène	O_2	21.1	1.396	1.397
Dioxyde de carbone	CO_2	28.2	1.302	1.298
Éthane	C_2H_6	39.3	1.220	1.214

Remarque 5.4. La dernière colonne de ce tableau est obtenue en prenant la valeur expérimentale de c_V et en utilisant $c_p = c_V + R$ pour calculer le rapport c_p/c_V . L'accord essentiellement parfait avec la mesure explicite de c_p/c_V démontre la validité de la relation $c_p = c_V + R$. On peut cependant se demander pourquoi la valeur de c_V elle-même est en désaccord avec le résultat théorique $12.47 (\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1})$ lorsque le gaz n'est pas monoatomique. Remarquons d'abord que pour les deux gaz diatomiques azote et oxygène, le résultat est près de $c_V = \frac{5}{2}R = 20.78 (\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1})$. De même pour le dioxyde de carbone, un gaz triatomique, on a $c_V \sim \frac{7}{2}R = 29.09 (\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1})$ et pour l'éthane $c_V \sim \frac{9}{2}R = 37.41 (\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1})$. Toutes ces chaleurs spécifiques sont plus petites que ce à quoi nous nous serions attendus à partir de la mécanique classique. En effet, pour un gaz diatomique par exemple, nous nous serions naïvement attendus à six degrés de liberté, soit trois de translation, et trois de rotation (associés aux angles d'Euler), ce qui nous aurait donné une chaleur spécifique de $\frac{6}{2}R$. Le fait que la chaleur spécifique soit plus petite vient de la mécanique quantique. Nous reviendrons plus tard, dans le cadre du problème (7.1), sur l'explication du résultat $\frac{5}{2}R$. Gibbs ne connaissait pas la mécanique quantique, de telle sorte que le fait que la chaleur spécifique d'un gaz diatomique soit expérimentalement de $\frac{5}{2}R$ plutôt que de $\frac{6}{2}R$ a été suffisant pour lui faire croire que ses idées n'étaient pas vraiment applicables. Souvenons-nous que ce problème avait même été posé à Clausius!

Remarque 5.5. On peut avoir un gaz parfait qui n'est pas monoatomique parce que la pression est reliée au mouvement du centre de masse. Donc, peu importe les degrés de liberté internes, si un gaz est suffisamment dilué et à température suffisamment élevée, il sera un gaz parfait, obéissant à $PV = \nu RT$. Par contre, la chaleur spécifique dépend des degrés de liberté internes d'une molécule car on peut y emmagasiner de l'énergie interne. C'est pourquoi, lorsqu'on sait qu'on a un gaz parfait, on sait que $PV = \nu RT$, mais on ne sait pas a priori sa chaleur spécifique. Cela dépend des détails de la molécule impliquée et à la température de la pièce, la mécanique quantique intervient comme nous le verrons au chapitre 7 en particulier.

5.2.4 La thermodynamique seule permet aussi de calculer l'entropie du gaz parfait⁸

Revenons à la thermodynamique pure. Nous allons maintenant montrer qu'avec l'équation d'état et la chaleur spécifique, nous avons suffisamment d'information pour calculer l'entropie par simple intégration. L'entropie est utile pas seulement d'un point de vue théorique. En effet, supposons qu'on veuille connaître la relation entre volume et pression dans un processus adiabatique comme celui rencontré dans le cycle de Carnot. Alors la connaissance de $S(p, V)$ suffit puisqu'en posant $S = \text{cst}$ on trouve une relation entre p et V .

8. Reif, Sec. 5.4

Allons-y pour le calcul de l'entropie. En utilisant l'équation d'état on peut réécrire notre relation fondamentale sous la forme

$$T dS = dE + p dV = \nu c_V dT + \nu \frac{RT}{V} dV \quad (5.54)$$

$$dS = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (5.55)$$

Cette dernière expression peut facilement être intégrée.

Pour être plus spécifique, notons qu'on peut obtenir la différence entre $S(T, V; \nu)$ et un état de référence $S(T_0, V_i; \nu)$ quelconque en faisant une intégrale.

$$S(T, V; \nu) - S(T_0, V_i; \nu) = \int dS \quad (5.56)$$

$$= \nu \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + \nu R \int_{V_i}^V \frac{dV'}{V'} \quad (5.57)$$

Comme nous étudions le gaz parfait, la chaleur spécifique est constante et l'intégrale peut être facilement faite

$$S(T, V; \nu) - S(T_0, V_i; \nu) = \nu c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_i}\right). \quad (5.58)$$

Nous reviendrons à la section 5.7.1 sur ce résultat pour en étudier la dépendance en nombre de moles.

5.2.5 Dans une dilatation ou une compression adiabatique, les changements de pression et volume sont reliés par $p V^\gamma = \text{cst}$ pour garder l'entropie constante⁹

Nous avons déjà souvent rencontré des processus de compression ou de dilatation adiabatique. Nous avons utilisé que $p V^\gamma = \text{cst}$ dans un tel processus. Plus spécifiquement, dans le contexte des cycles de Carnot, nous avons prouvé en partant de notre expression microscopique pour l'entropie d'un gaz parfait *monoatomique* que $p V^{5/3} = \text{cst}$ (voir Éq.(4.90)). Nous présentons ici le résultat qui est valable pour un gaz parfait quelconque où c_V n'est pas nécessairement égal à $3R/2$.

Une autre façon de voir le résultat $p V^\gamma = \text{cst}$ du point de vue de la thermodynamique est de dire que lorsque nous réécrivons la pression en fonction du volume et de l'entropie $p(S, V)$ plutôt qu'en fonction du volume et de la température $p(T, V)$ comme c'était le cas dans l'équation d'état, alors

$$p(S, V) = V^{-\gamma} f(S) \quad (5.59)$$

où $f(S)$ est une fonction de l'entropie pour le moment inconnue. Sachant ce que nous savons maintenant, nous pouvons effectivement prouver ce résultat à partir de notre expression pour l'entropie par mole Éq.(5.58) qui, utilisant $c_V \ln T = R \ln T^{c_V/R}$, se réécrit

$$s(T, V) = R \ln(V T^{c_V/R}) + cte \quad (5.60)$$

Ce dernier résultat nous montre qu'à entropie constante,

$$V T^{c_V/R} = \text{cst} \quad (5.61)$$

9. Reif, Sec. 5.3

5. Applications de la thermodynamique

pour un gaz parfait. Utilisant l'équation d'état, nous avons aussi

$$V(pV)^{c_V/R} = \text{cst} \quad (5.62)$$

$$V^{R/c_V}(pV) = \text{cst} \quad (5.63)$$

$$pV^{(c_V+R)/c_V} = \text{cst} \quad (5.64)$$

Ce dernier résultat est celui recherché

$$pV^\gamma = \text{cst} \quad (5.65)$$

où

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} \quad (5.66)$$

Dans cette dernière expression, nous avons utilisé le fait que pour un gaz parfait quelconque (pas nécessairement monoatomique) nous avons $c_p = c_V + R$. Notons en passant que l'expression reliant volume et température dans un processus adiabatique Éq.(5.61) se réécrit aussi

$$V^{R/c_V} T = V^{(c_p - c_V)/c_V} T = V^{\gamma-1} T = \text{cst} \quad (5.67)$$

Nous donnons maintenant une dérivation alternative partant de notre relation habituelle

$$TdS = dE + pdV \quad (5.68)$$

Comme le processus est adiabatique,

$$0 = dE + pdV. \quad (5.69)$$

Or, nous savons que pour un gaz parfait, pas nécessairement monoatomique, nous avons que $dE = \nu c_V dT$. Ceci nous permet de réécrire la dernière expression sous la forme

$$0 = \nu c_V dT + pdV. \quad (5.70)$$

Cette équation détermine une relation entre T et V (ou entre p et V , ou n'importe quelle autre paire) le long d'une surface adiabatique ($S = \text{cst}$). De cette équation, nous allons montrer comment arriver au résultat recherché en prenant trois chemins différents afin d'illustrer les manipulations qu'on rencontre en thermodynamique.

1. Par intégration, on peut obtenir directement le résultat Éq.(5.61). En effet, si on prend T et V comme variables indépendantes, il suffit d'exprimer p en fonction de ces variables à l'aide de l'équation d'état. On trouve alors

$$0 = \nu c_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV \quad (5.71)$$

$$0 = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (5.72)$$

$$0 = \nu c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (5.73)$$

$$0 = \frac{c_V}{R} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (5.74)$$

$$0 = \ln\left(\left(\frac{T^{c_V/R} V}{T_0^{c_V/R} V_0}\right)\right). \quad (5.75)$$

Cette dernière expression a comme solution

$$T^{c_V/R} V = T_0^{c_V/R} V_0 \quad (5.76)$$

ce qui correspond bien à l'Éq.(5.61). Il suffit de continuer à suivre le raisonnement en-dessous de cette équation pour obtenir $p V^\gamma = \text{cst}$.

2. Pour pouvoir utiliser directement p et V comme variables indépendantes, on réécrit les différentielles et les autres variables apparaissant dans l'Éq.(5.70) en fonction de ces variables :

$$0 = \nu c_V dT + p dV = \nu c_V \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] + p dV \quad (5.77)$$

Les dérivées partielles s'évaluent facilement à partir de l'équation d'état écrite sous la forme

$$T = \frac{pV}{\nu R}. \quad (5.78)$$

On obtient alors

$$0 = \nu c_V \left[\left(\frac{V}{\nu R} \right) dp + \left(\frac{p}{\nu R} \right) dV \right] + p dV \quad (5.79)$$

$$0 = \frac{c_V}{R} V dp + \left(\frac{c_V}{R} + 1 \right) p dV \quad (5.80)$$

$$0 = \frac{c_V}{R} \frac{dp}{p} + \left(\frac{c_V}{R} + 1 \right) \frac{dV}{V} \quad (5.81)$$

$$0 = \frac{c_V}{R} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{c_p}{R} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (5.82)$$

$$0 = \ln\left(\frac{p V^{c_p/c_V}}{p_0 V_0^{c_p/c_V}}\right) \quad (5.83)$$

ce qui prouve bien le résultat $p V^\gamma = \text{cst}$.

3. Une autre façon d'écrire la différentielle dT apparaissant dans l'Éq.(5.70) directement en fonction des différentielles de p et V est d'utiliser directement l'équation d'état. En effet, celle-ci nous permet d'écrire

$$d(pV) = \nu R dT \quad (5.84)$$

$$dpV + p dV = \nu R dT \quad (5.85)$$

et donc d'éliminer la différentielle de la température de notre équation précédente Éq.(5.70)

$$0 = \frac{c_V}{R} (dpV + p dV) + p dV \quad (5.86)$$

$$0 = \frac{c_V}{R} V dp + \left(\frac{c_V}{R} + 1 \right) p dV \quad (5.87)$$

5. Applications de la thermodynamique

Le reste des mathématiques est identique à ce que nous venons de faire dans le cas précédent, mais on peut encore faire des variations. Utilisant $c_p = c_V + R$ nous obtenons

$$0 = c_V V dp + c_p p dV \quad (5.88)$$

$$-\frac{dp}{p} = \frac{c_p}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (5.89)$$

$$-\ln \frac{p}{p_0} = \gamma \ln \frac{V}{V_0} \quad (5.90)$$

Ce dernier résultat se réécrit $p V^\gamma = \text{cst}$ comme ci-dessus.

5.3 Potentiels thermodynamiques et relations de Maxwell

Dans cette section, nous allons obtenir des relations très générales, indépendantes du modèle microscopique décrivant une substance *homogène* à l'équilibre thermique. Un mélange d'huile et d'eau est un exemple de substance non-homogène. Nous introduirons la notion de potentiel thermodynamique ainsi que des relations entre dérivées thermodynamiques connues sous le nom de relations de Maxwell. L'énergie interne est un exemple de potentiel thermodynamique et

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (5.91)$$

est un exemple de relation de Maxwell.

Tous nos raisonnements vont être basés sur la relation

$$T dS = dQ = dE + p dV + dW' \quad (5.92)$$

où nous avons supposé que les processus sont réversibles et où nous avons écrit tout travail qui pouvait être fait par d'autres moyens qu'un changement de volume sous la forme dW' .

5.3.1 Pour l'énergie interne, $dE = T dS - p dV$. On dit donc que les variables naturelles sont S et V .¹⁰

L'énergie interne est un potentiel thermodynamique. Comme les autres potentiels thermodynamiques qui vont suivre, c'est une fonction d'état. Sa signification physique est la suivante. Si aucun travail n'est fait par le système ou sur le système, alors la chaleur absorbée par le système est simplement égale au changement d'énergie interne

$$dQ = dE \quad ; \quad \text{pour} \quad dV = 0. \quad (5.93)$$

Pour un cas plus général, si $dW' = 0$ mais $dV \neq 0$, on a

$$dE = T dS - p dV \quad (5.94)$$

10. Reif, p. 161

On en déduit que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad (5.95)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p \quad (5.96)$$

En dérivant une fois de plus ces deux dernières équations et en utilisant l'égalité des dérivées croisées

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \quad (5.97)$$

on obtient notre première relation de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5.98)$$

Remarque 5.6. La quantité $(\partial T / \partial V)_S$ est proportionnelle à la l'inverse du coefficient de dilatation thermique à entropie constante. Autrement dit, cette dérivée nous renseigne sur le changement de température produit par un changement de volume pour un système isolé thermiquement, i.e. qu'on dilate ou comprime à entropie constante. C'est une quantité bien définie physiquement. Il n'est pas évident a priori que cette quantité soit liée à $(\partial p / \partial S)_V$. La signification physique de cette dernière dérivée n'est pas très claire non plus. Cependant, lorsqu'on écrit $\left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{T \partial S}\right)_V$, cette dérivée prend une signification empirique plus claire. On voit qu'elle nous informe sur le changement de pression produit par une absorption de chaleur à volume constant. Néanmoins, en pratique, on utilisera les relations de Maxwell pour éliminer ce type de dérivées par rapport à l'entropie, tel $(\partial p / \partial S)_V$, en faveur de quantités plus facilement accessibles expérimentalement, tel $(\partial T / \partial V)_S$.

Remarque 5.7. Notons que si on choisit p et T disons comme variables indépendantes, alors $dE = T dS - p dV$ est toujours valable, mais il faut remplacer dE par $dE = (\partial E / \partial p)_T dp + (\partial E / \partial T)_p dT$, ainsi de suite pour les autres différentielles, par exemple $dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT$.

5.3.2 Pour l'enthalpie $H \equiv E + pV$ on trouve $dH = T dS + V dp$ donc les variables naturelles sont S et p ¹¹

Supposons maintenant qu'un système absorbe de la chaleur à pression constante et ne fasse pas d'autre travail ($\delta W' = 0$) que celui fait de façon quasistatique par la pression d'un réservoir de pression lors de possibles changements de volume. Alors, notre relation de base Éq.(5.92) nous donne, pour un processus quasi-statique,

$$dQ = dE + p dV = d(E + pV) \quad ; \quad \text{pour} \quad dp = 0 \quad (5.99)$$

Définissons donc un nouveau potentiel thermodynamique, fonction d'état, l'enthalpie H

$$H \equiv E + pV. \quad (5.100)$$

11. Reif, p.162

5. Applications de la thermodynamique

La signification physique de ce potentiel thermodynamique est la suivante. La différence d'enthalpie entre deux états macroscopiques à la même pression est égale à la chaleur absorbée par la substance durant son passage d'un état à l'autre, passage qui se fait à pression constante et de façon quasi-statique. On peut aussi interpréter H comme l'énergie totale qu'il faut pour créer un système en présence d'un réservoir de pression. En effet, il faut évidemment fournir une énergie interne E et aussi fournir un travail pV pour faire une «place» de volume V en présence du réservoir de pression.

Comme H est une fonction d'état, on peut aussi demander quelle est la différence d'enthalpie pour un processus quelconque où la pression peut changer,

$$dH = d(E + pV) = dE + (dp)V + p dV \quad (5.101)$$

$$= T dS - p dV + (dp)V + p dV \quad (5.102)$$

d'où on déduit que

$$dH = T dS + V dp. \quad (5.103)$$

De cette relation, on a que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad (5.104)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (5.105)$$

de telle sorte que l'égalité des dérivées croisées nous donne encore une nouvelle relation de Maxwell. Remarquez qu'à volume constant, la température s'obtient de $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_V$ mais qu'à pression constante on a plutôt que c'est l'enthalpie qu'il faut dériver $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (5.106)$$

Les propriétés de convexité des dérivées secondes de l'enthalpie seront discutées après que nous aurons vu la transformation de Legendre.

5.3.3 Pour l'énergie libre de Helmholtz $F = E - TS$, on trouve $dF = -SdT - p dV$, donc les variables naturelles sont T et V ¹²

Supposons maintenant qu'on désire connaître le travail fait par l'extérieur dans un processus quasi-statique où la *température est gardée constante*, c'est-à-dire lorsque le système est en contact avec un réservoir de chaleur. On trouve

$$-p dV - dW' = dE - T dS = d(E - TS) \quad ; \quad \text{pour } dT = 0. \quad (5.107)$$

Définissons donc encore un autre potentiel thermodynamique, fonction d'état, l'*énergie libre de Helmholtz*

$$F = E - TS. \quad (5.108)$$

12. Reif, p.163

La signification physique de cette quantité est que la différence d'énergie libre entre deux états macroscopiques est égale au travail fait par le monde extérieur sur la substance lorsque la température est gardée constante. On peut aussi interpréter F comme le travail qu'il faut faire pour créer le système en présence d'un réservoir de chaleur. Ce travail est plus petit que ce qu'il faut pour créer l'énergie interne E car une partie de l'énergie vient de la chaleur que le système absorbe du réservoir de chaleur. Cette chaleur est $\int T dS = TS$ pour un réservoir à T fixe.

Comme F est une fonction d'état, on peut aussi demander la différence d'énergie libre pour un processus quelconque où la température peut changer mais où il n'y a pas de travail d'autre source que le changement de volume ($dW' = 0$). On obtient, pour un changement infinitésimal,

$$\begin{aligned} dF &= dE - d(TS) = dE - (dT)S - TdS \\ &= TdS - pdV - (dT)S - TdS \end{aligned} \quad (5.109)$$

d'où on déduit que

$$dF = -SdT - pdV \quad (5.110)$$

De cette relation, on obtient

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (5.111)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad (5.112)$$

de telle sorte que l'égalité des dérivées croisées nous donne encore une fois une nouvelle relation de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.113)$$

Une fois de plus les propriétés des dérivées secondes pourront être éclaircies après que nous aurons discuté la transformation de Legendre.

5.3.4 Pour l'énergie libre de Gibbs $G = E - TS + pV$ on trouve $dG = -SdT + Vdp$, donc les variables naturelles sont T et p ¹³

Il ne nous reste plus qu'un cas à considérer, soit celui où on se demande le travail fait par l'extérieur (autre que celui dû à la pression) lorsque la température et la pression sont toutes les deux gardées constantes

$$-dW' = dE - TdS + pdV = d(E - TS + pV) \quad (5.114)$$

$$\text{pour } dT = 0 \text{ et } dp = 0 \quad (5.115)$$

On définit donc un autre potentiel thermodynamique, fonction d'état, l'énergie libre de Gibbs

$$G = E - TS + pV \quad (5.116)$$

13. Reif, p.163-164

5. Applications de la thermodynamique

dont la signification physique est que la différence d'énergie libre de Gibbs entre deux états macroscopiques est égale au travail fait par le monde extérieur (autre que celui dû à la pression) pour faire passer le système d'un de ces états macroscopiques à l'autre par un processus où température et pression sont gardées constantes. On peut aussi interpréter G comme l'énergie qu'il faut fournir pour créer notre système en présence d'un réservoir de chaleur et de pression. Cette énergie est égale à l'énergie interne du système plus le travail qu'il faut faire pour déplacer le volume V où on insère le système, moins la chaleur qui est absorbée du réservoir.

Comme les autres potentiels thermodynamiques, G est une fonction d'état. On peut donc calculer son changement infinitésimal pour un processus quelconque où température et pression peuvent toutes les deux changer mais où $dW' = 0$. Dans ce cas,

$$dG = d(E - TS + pV) = dF + (dp)V + p dV \quad (5.117)$$

$$= -SdT - p dV + (dp)V + p dV \quad (5.118)$$

d'où nous obtenons que

$$dG = -SdT + V dp \quad (5.119)$$

La routine habituelle nous donne que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (5.120)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (5.121)$$

de telle sorte que l'égalité des dérivées croisées nous donne encore une fois une nouvelle relation de Maxwell

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.122)$$

Ce potentiel thermodynamique est obtenu à partir de deux transformées de Legendre (à suivre).

5.3.5 (T, S) et (p, V) sont des variables thermodynamiques conjuguées. Et comment mémoriser les relations de Maxwell ¹⁴

Le moyen le plus simple de reconnaître une dérivée thermodynamique susceptible d'être réécrite à l'aide d'une relation de Maxwell est de partir de la relation pour le premier potentiel thermodynamique, soit l'énergie interne,

$$dE = T dS - p dV \quad (5.123)$$

et de définir la notion de *variable thermodynamique conjuguée*. La paire de variables (T, S) forme une paire de variables thermodynamiques conjuguées car elles apparaissent ensemble dans l'expression pour dE et aussi dans les expressions pour la différentielle de n'importe quel potentiel thermodynamique. Il en est de même pour la paire de variables (p, V) . Notons en passant qu'une

14. Reif, Sec. 5.6

des deux variables est une variable intrinsèquement extensive, comme S et V alors que l'autre variable de chaque paire est intrinsèquement intensive, comme p et T . Ces variables intrinsèquement intensives sont égales à celles de leur environnement à l'équilibre thermique, mais pas les variables intrinsèquement extensives.

Remarque 5.8. * La notion de variable conjuguée qui est rencontrée ici est analogue à celle rencontrée en mécanique. Dans ce contexte, on écrit pour le lagrangien $L(\dot{q}, q)$ que le moment conjugué à \dot{q} est p défini par

$$p = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right)_q \quad (5.124)$$

Le lagrangien obéit à un principe variationnel. On passe à une autre fonction obéissant à un principe variationnel, soit le hamiltonien, par une transformation de Legendre. Cette transformation, discutée en plus de détails ci-dessous, est définie comme suit en mécanique : On utilise l'équation précédente, Éq.(5.124), pour obtenir $\dot{q}(p, q)$ c'est-à-dire \dot{q} en fonction de sa variable conjuguée p et de q puis on définit le Hamiltonien (transformée de Legendre) par

$$-H(p, q) = L(\dot{q}(p, q), q) - p\dot{q}(p, q) \quad (5.125)$$

En thermodynamique, ce sont les potentiels thermodynamiques qui jouent le rôle du hamiltonien et du lagrangien. Souvenons-nous aussi que l'énergie interne est un minimum à l'équilibre. Soit donc $E(S, V)$, alors la variable conjuguée à l'entropie S est la température T définie par

$$T = \left(\frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \right)_V \quad (5.126)$$

L'analogie avec la définition Éq.(5.124) du moment conjugué en mécanique est claire. En thermodynamique on passe d'un potentiel thermodynamique à l'autre aussi à l'aide d'une transformation de Legendre définie par l'équation précédente (voir aussi la section suivante Sec. 5.3.7), qui est utilisée pour exprimer S en fonction de sa variable conjuguée T et du volume, et par la relation

$$F(T, V) = E(S(T, V), V) - TS(T, V) \quad (5.127)$$

À chaque fois qu'on rencontre la dérivée d'une variable thermodynamique où la variable thermodynamiquement conjuguée est gardée constante alors que la dérivée est prise par rapport à une des deux variables de l'autre paire, alors une relation de Maxwell s'applique. Pour trouver toutes les relations de Maxwell, on part de $dE = TdS - pdV$. Si S et V sont les variables indépendantes (i.e. on dérive par rapport à l'une d'elle en gardant l'autre constante) cela suffit à trouver la relation de Maxwell correspondante en posant l'égalité des dérivées croisées

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (5.128)$$

Si, par contre, S et p sont les variables indépendantes, le potentiel thermodynamique naturel est l'enthalpie. Se souvenant du changement de signe habituel associé au passage d'une variable indépendante à l'autre qui lui est conjuguée, on a $dH = TdS + Vdp$ d'où on trouve facilement la relation de Maxwell impliquant S et p comme variables indépendantes soit

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (5.129)$$

5. Applications de la thermodynamique

Résumons les différents potentiels thermodynamiques

$$dE = T dS - p dV \quad (5.130)$$

$$dH = T dS + V dp \quad (5.131)$$

$$dF = -S dT - p dV \quad (5.132)$$

$$dG = -S dT + V dp \quad (5.133)$$

Les relations de Maxwell se lisent directement de ces relations.

L'utilisation principale des relations de Maxwell est de remplacer les dérivées de l'entropie à température constante, qui ne correspondent pas à des quantités facilement accessibles expérimentalement, par des dérivées qu'on peut calculer à partir de l'équation d'état ou obtenir facilement expérimentalement.

Remarque 5.9. *Il y a toutes sortes de moyens mnémotechniques que vous pourrez vous inventer. Par exemple, soit*

$$\begin{array}{cc} T & p \\ S & V \end{array} \quad (5.134)$$

Dans une relation de Maxwell, la dérivée par rapport disons à T est prise par rapport à une des variables apparaissant dans l'autre colonne, gardant la variable de la même colonne constante. Si la variable de l'autre colonne est en diagonal, il y a un signe moins, sinon il n'y en a pas.

Remarque 5.10. *Un autre moyen mnémotechnique consiste à remarquer que toutes les relations de Maxwell peuvent se réécrire $TS = \pm pV$ si on oublie les signes de différentielles et si on manipule les variables de façon algébrique. Pour décider du signe, il suffit de remarquer que le signe est positif si on a une dérivée d'une variable intensive par rapport à une autre variable intensive ou une variable extensive par rapport à une variable extensive. On a un signe négatif dans le cas contraire.*

5.3.6 Pourquoi les appelle-t-on potentiels thermodynamiques?*

Pourquoi appelle-t-on l'énergie interne un potentiel thermodynamique?

1. Dans le cas de la mécanique, le travail fait pour déplacer un poids dans un champ gravitationnel sans lui donner d'énergie cinétique, par exemple, est égal à la différence d'énergie potentielle entre le point d'arrivée et le point de départ. En thermodynamique la chaleur absorbée dans un processus quasi-statique (réversible) à *volume constant* est égal à la différence d'énergie interne entre l'état d'arrivée et l'état de départ. Ainsi, par analogie, l'énergie interne est appelée un potentiel thermodynamique. Les trois autres potentiels thermodynamiques que nous avons discutés ont tous une propriété analogue : si une variable thermodynamique est maintenue constante dans un processus, alors soit le travail fait par l'extérieur, soit la chaleur absorbée, sont égales à la différence entre le potentiel thermodynamique au point d'arrivée et celui au point de départ.

2. Par analogie avec la mécanique où la force est le gradient d'un potentiel,

$$\mathbf{F} = -\nabla V \quad (5.135)$$

en thermodynamique la pression est aussi la dérivée d'un potentiel

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S. \quad (5.136)$$

Remarquez que la dérivée est prise à entropie constante. Si c'est la température qu'on veut garder constante, la pression est quand même la dérivée d'un potentiel, mais cette fois-ci le potentiel est l'énergie libre de Helmholtz. Cela se voit à partir de l'équation (5.112), c'est-à-dire

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (5.137)$$

Si on tient la température constante, le réservoir de chaleur contribue. C'est la raison pour laquelle c'est F et non E qui intervient dans ce cas.

3. En général, à partir de la condition d'égalité des dérivées croisées d'un potentiel thermodynamique, on tire des relations entre dérivées thermodynamiques qui s'appellent relations de Maxwell. L'égalité des dérivées croisées est analogue à la condition $\nabla \times (\nabla \phi) = 0$ pour un potentiel ϕ en mécanique ordinaire. En effet, soit les cas où l'énergie potentielle gravitationnelle par exemple dépend de deux variables, x et y , alors, $\nabla \times (\nabla \phi) = \hat{z}(\partial^2 \phi / \partial x \partial y - \partial^2 \phi / \partial y \partial x) = 0$

Les deux propriétés suivantes discutent les analogues des conditions de minimum que l'on retrouve en mécanique

4. Une autre propriété des potentiels thermodynamiques est qu'ils ont des propriétés de convexité bien particulières. Par exemple on sait déjà que l'entropie est une fonction croissante de l'énergie et en plus une fonction concave, i.e.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V > 0 \quad (5.138)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V < 0 \quad (5.139)$$

Ceci nous permet de montrer que dans le cas de l'énergie

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V > 0 \quad (5.140)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V > 0 \quad (5.141)$$

comme on peut s'en convaincre en regardant la figure (5.1) de côté. Le fait que la dérivée seconde soit positive nous dit que l'énergie est une fonction convexe (plutôt que concave comme l'entropie). Nous donnons maintenant une preuve plus rigoureuse des propriétés de convexité de l'énergie interne.

5. Applications de la thermodynamique

5. Nous avons prouvé au chapitre trois que l'entropie est une fonction concave de l'énergie et du volume à partir du fait que l'entropie est maximale à l'équilibre thermodynamique. À partir de cette même condition de maximum, on peut prouver que l'énergie interne totale est minimale à l'équilibre thermodynamique (Remarquez l'analogie avec la mécanique). Pour ce faire, on suppose encore une fois qu'on considère le système *plus le réservoir* avec lequel il est en contact comme formant un seul système macroscopique décrit par l'ensemble micro-canonique d'énergie totale $E^{(0)}$ et de volume total $V^{(0)}$. L'entropie du système plus celle du réservoir à l'équilibre est donc

$$S(\tilde{E}, \tilde{V}, x) + S'(E^{(0)} - \tilde{E}, V^{(0)} - \tilde{V}) \quad (5.142)$$

où le système prime (S') est le réservoir. Si l'énergie et le volume dévient de leur valeur à l'équilibre, l'entropie du système sera modifiée mais aussi celle du réservoir. Pour le réservoir, comme d'habitude, il suffit de garder le premier ordre pour obtenir la fluctuation d'entropie causée par $\delta E = E - \tilde{E}$ et $\delta V = V - \tilde{V}$

$$\delta S' = -\left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{V'} \delta E - \left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{E'} \delta V = -\frac{1}{T'} \delta E - \frac{p'}{T'} \delta V \quad (5.143)$$

Comme, lors d'une fluctuation, l'entropie totale doit être plus petite que sa valeur au maximum,¹⁵ on a $\delta S + \delta S' \leq 0$ ou

$$\delta S - \frac{1}{T'} \delta E - \frac{p'}{T'} \delta V \leq 0 \quad (5.144)$$

Considérons maintenant S et V comme variables indépendantes. L'équation précédente peut aussi se réécrire

$$-T' \delta S + p' \delta V + \delta E \geq 0 \quad (5.145)$$

et s'interpréter comme une condition sur l'énergie interne. Deux conséquences sont intéressantes : a) Si E fluctue à cause de processus microscopiques internes spontanés autres qu'une fluctuation d'entropie ou de volume (i.e. $\delta S = 0$, $\delta V = 0$) alors, à l'équilibre l'énergie est minimale. b) Dans le cas où les fluctuations de l'énergie interne viennent seulement de fluctuations d'entropie et de volume alors l'inégalité précédente nous donne des conditions sur les dérivées secondes de l'énergie interne. En effet, développant δE en puissances de δS et δV on obtient

$$\begin{aligned} \delta E \sim & \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \delta V \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \end{aligned} \quad (5.146)$$

qu'on peut substituer dans l'équation de minimum (5.145) pour obtenir, à l'aide des Éqs.(5.95) et (5.96)

$$-T' \delta S + p' \delta V + T \delta S - p \delta V + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \right] \geq 0 \quad (5.147)$$

15. Landau et Lifchitz, section 21.

Comme on s'y attend, pour $T = T'$, $p = p'$ on a que les termes linéaires dans les variations s'annulent. Les dérivées secondes nous disent que l'énergie est convexe.

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) \delta S \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 \geq 0 \quad (5.148)$$

En particulier puisque l'inégalité doit être satisfaite pour tout δS on a que

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \geq 0 \quad (5.149)$$

Le même raisonnement pour δV mène à

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \geq 0 \quad (5.150)$$

Remarque 5.11. Les dérivées secondes des autres potentiels thermodynamiques que nous allons discuter ont aussi des propriétés bien définies mais nous allons attendre d'avoir discuté la transformée de Legendre pour attaquer cette question.

Remarque 5.12. *Les deux conditions précédentes sur les dérivées secondes sont des conditions nécessaires, mais pas suffisantes, pour que l'inégalité (5.148) soit satisfaite. Les conditions nécessaires et suffisantes peuvent être obtenues en diagonalisant la forme quadratique. On obtient

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \geq 0 \quad (5.151)$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (5.152)$$

L'inégalité $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \geq 0$ est une conséquence triviale de ces deux dernières. Une preuve simple des deux résultats, Éqs. (5.151) et (5.152) consiste à noter que

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) \delta S \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \left(\delta S + \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V} \delta V \right)^2 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V} \right] \delta V^2 \geq 0 \end{aligned}$$

Puisque les variations sont quelconques, les coefficients de δV^2 et de l'autre différentielle $\left(\delta S + \delta V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) / \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \right)^2$ ci-dessus doivent être positifs.

- On peut exprimer l'énergie interne en fonction de n'importe quelle paire de variables. Par exemple, on sait déjà qu'on peut obtenir $E(T, V)$ ou $E(T, p)$ etc. Cependant, si on connaît E en fonction de S et V , alors il est très facile d'obtenir les deux autres variables macroscopiques qui nous manquent (parmi les cinq), soit T et p , simplement en prenant deux dérivées, comme l'illustrent les équations (5.95) et (5.96). Tous les potentiels thermodynamiques ont cette propriété : Si on les connaît en fonction des deux variables «naturelles», alors les variables thermodynamiques manquantes sont obtenues par différentiation. Pour en revenir à l'exemple de l'énergie interne, si on connaît l'énergie interne en fonction de deux variables

5. Applications de la thermodynamique

qui ne sont pas les variables «naturelles», comme par exemple $E(T, V)$ plutôt que $E(S, V)$, on peut toujours espérer trouver les variables manquantes, soit S et p , mais on risque d'être déçu. Voici comment il semble qu'on pourrait procéder pour obtenir S et p , par exemple, à partir de $E(T, V)$. On pourrait solutionner $E(T, V)$ pour trouver $T(E, V)$ ce qui nous permettrait (apparemment) d'obtenir l'entropie par intégration puisque l'Éq.(5.94) nous dit que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T(E, V)} \quad (5.153)$$

Sachant $S(E, V)$, l'entropie en fonction de l'énergie et du volume, on peut ensuite trouver la pression puisque l'Éq.(5.94) nous permet d'écrire

$$p dV = T dS - dE \quad (5.154)$$

d'où

$$p(E, V) = T(E, V) \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \right)_E \quad (5.155)$$

Cette façon de faire est évidemment plus compliquée et moins systématique que si on connaît l'énergie interne en fonction des variables «naturelles» S et V . Mais il y a pire que ça, cette méthode ne marche pas vraiment : En effet, retournons à l'étape où nous prétendions avoir obtenu l'entropie à partir de l'Éq.(5.153) par intégration,

$$S(E, V) - S(E_0, V) = \int_{E_0}^E \frac{1}{T(E, V)} dE \quad (5.156)$$

Le problème est que nous ignorons la constante d'intégration $S(E_0, V)$. On peut se contenter d'une énergie de référence E_0 , mais comme la constante d'intégration $S(E_0, V)$ dépend du volume, de gros problèmes nous attendent lorsqu'on essaie d'obtenir la pression en prenant une dérivée par rapport au volume, comme à l'équation (5.155) ci-dessus, puisque la valeur de cette constante d'intégration affectera la valeur que nous trouverons pour la pression. On peut voir que ce problème n'est pas imaginaire en considérant le cas du gaz parfait monoatomique. On sait que $E(T, V) = \frac{3}{2} N k_B T$. Donc, $\frac{1}{T(E, V)} = \frac{3Nk_B}{2E}$ et l'intégrale de cette quantité par rapport à l'énergie, comme dans l'Éq.(5.153), nous montre que toute la dépendance en volume de l'entropie vient en fait de la constante d'intégration! Si on met cette constante d'intégration égale à zéro, on obtient que la pression du gaz parfait est zéro. Autrement dit, ci-dessus nous n'avons tenu compte que du fait que $S(E, V)$ peut dépendre de V travers le fait que T peut dépendre de E et V , mais S a aussi une dépendance explicite en V . On en conclut que pour pouvoir obtenir toute l'information thermodynamique à partir de l'énergie interne, il faut la connaître en fonction de S et V . La connaissance de E en fonction d'une autre paire de variables thermodynamiques est insuffisante en général, sauf dans les cas où on peut utiliser la troisième loi de la thermodynamique! (Voir note ci-dessous) Évidemment, si on connaît de l'information en plus, comme l'équation d'état $p(T, V)$, on peut trouver S à partir de E de p et de $T dS = dE + p dV$.

7. La note précédente nous montre que trouver un potentiel thermodynamique par intégration peut être dangereux si on ne connaît pas la constante d'intégration. La troisième loi de la thermodynamique nous fournit des constantes d'intégration à profusion puisque dans la plupart des cas, s'annule à $T = 0$, quelle que soit la valeur des autres variables thermodynamiques! On peut donc en profiter. Par exemple, si on connaît $E(T, V)$ jusqu'à $T = 0$ (ce qui implique

nécessairement que la mécanique quantique intervient), alors on peut trouver l'entropie de la façon suivante

$$S(T, V) - 0 = \int_0^T \left(\frac{\partial E(T', V)}{\partial T'} \right)_V \frac{dT'}{T'}. \quad (5.157)$$

Et maintenant la pression peut se calculer comme suit (Voir Eq.(5.112)) :

$$p(T, V) = - \left. \frac{\partial (E(T, V) - TS(T, V))}{\partial V} \right|_T \quad (5.158)$$

Le problème 5.15 de la fin du chapitre donne un exemple explicite avec les gaz parfaits quantiques.

5.3.7 On passe d'un potentiel thermodynamique à l'autre par une transformation de Legendre

Le passage entre les potentiels thermodynamiques peut être considéré mathématiquement comme une *transformation de Legendre*. Vous rencontrerez ce genre de transformation dans votre cours de mécanique II où vous apprendrez que le passage du Hamiltonien au Lagrangien s'effectue par une transformation de Legendre.

Soit $y(x)$ une fonction concave de x . Il est possible d'exprimer x en fonction de $y' = dy/dx$ sans ambiguïté parce que la concavité de y implique que y' est une fonction monotone de x , c'est-à-dire $d^2y/dx^2 = dy'/dx < 0$. Ceci veut dire qu'on peut écrire y comme une fonction de y' plutôt que de x en faisant le changement de variable $y(x(y'))$. La fonction y ne dépend alors de y' qu'à travers la dépendance de x sur y' , c'est-à-dire $x(y')$. Il est possible de définir une nouvelle fonction qui elle demeurera inchangée *au premier ordre* lorsque x change à y' fixe. C'est la transformée de Legendre.

La transformée de Legendre d'une fonction concave $y(x)$ donne une nouvelle fonction (convexe) qui dépend plutôt de la dérivée $y' \equiv dy(x)/dx$.

Définition 5.2. Pour être plus spécifique, la fonction z définie par

$$z(y') = y(x(y')) - y'x(y') \quad (5.159)$$

$$y' = \frac{dy(x)}{dx} \quad (5.160)$$

est une fonction de y' qui s'appelle la transformée de Legendre de $y(x)$. On sous-entend que c'est la dernière équation qui doit être inversée pour écrire x en fonction de y' .

Remarque 5.13. Les changements infinitésimaux dx ne produisent pas de changement de dz si $d(y') = 0$. En effet,

$$dz = \frac{dy}{dx} dx - d(y'x) = \frac{dy}{dx} dx - y' dx - x d(y') \quad (5.161)$$

$$= -x d(y') \quad (5.162)$$

Rappelons que x dans cette dernière expression est fonction de y' . C.Q.F.D.

5. Applications de la thermodynamique

Graphiquement, la transformation de Legendre se représente comme à la figure (5.5). La valeur de la fonction z est donnée par l'intersection à l'origine de la pente de la courbe originale $y(x)$ et cette valeur est une fonction de la pente y' .

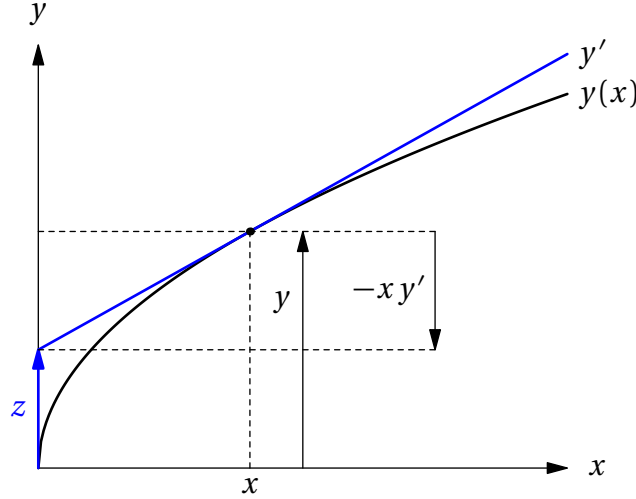


FIGURE 5.5

Construction graphique de la transformée de Legendre $z(y')$ de la fonction $y(x)$.

Exemple 5.1

Le passage de E à F est une transformation de Legendre qui nous fait passer d'un potentiel thermodynamique (E) ayant S comme variable naturelle à un autre potentiel thermodynamique (F) ayant T comme variable naturelle, V jouant le rôle d'un paramètre qui n'intervient nullement dans le raisonnement. En effet, soit $z = F(T)$, $y = E(S)$ dans les définitions ci-haut.^a Le rôle de x est joué par S et celui de y' par T . La transformée de Legendre s'obtient de

$$F(T, V) = E(S, V) - TS \quad (5.163)$$

$$T = \left(\frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \right)_V \quad (5.164)$$

Le résultat $dz = -x d(y')$ correspond à $dF = -S dT$ que nous connaissons déjà. Suivant la règle générale pour obtenir la transformée de Legendre, la façon d'obtenir $F(T, V)$ est de d'abord solutionner l'Éq.(5.164) reliant température à S et V à travers une dérivée de E pour exprimer S en fonction de T et V , ce qui permet aussi d'obtenir E en fonction de T et V pour que tout à droite de l'Éq.(5.163) pour l'énergie libre ne dépende que de T et V . En d'autres mots, on peut utiliser l'équation 5.164 pour trouver $S(T, V)$, puis $F(T, V) = E(S(T, V), V) - TS(T, V)$. Illustrons un calcul de la transformée de Legendre en prenant le cas spécifique du gaz parfait monoatomique. Nous avons souvent utilisé le résultat

$$S(E, V) = k_B \ln(V^N E^{3N/2}) + cte \quad (5.165)$$

La constante est une fonction de N que nous calculerons explicitement plus tard. Contentons-nous d'utiliser le résultat exact

$$S = N k_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \sigma_0 \right\} \quad (5.166)$$

sans spécifier la constante σ_0 que nous calculerons plus tard. Il y a deux façons (au moins) de procéder à partir d'ici. La façon la plus simple est décrite juste après cet exemple. La façon systématique, mais plus

compliquée, de procéder pour la suite est celle décrite ci-haut. On obtient $E(S, V)$ simplement en inversant l'expression pour l'entropie ci-dessus,

$$\frac{E(S, V)}{N} = \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} e^{\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk_B} - \sigma_0\right)} \quad (5.167)$$

puis on suit la prescription pour la transformation de Legendre : a) On pose l'Éq.(5.164)

$$T = \left(\frac{\partial E(S, V)}{\partial S}\right)_V = \frac{2N}{3Nk_B} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} e^{\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk_B} - \sigma_0\right)} \quad ; \quad \left(= \frac{2E}{3Nk_B}\right) \quad (5.168)$$

b) qu'on résoud pour obtenir l'entropie comme fonction de T et V ,

$$S(T, V) = Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{3k_B T}{2} \right)^{3/2} \right] + \sigma_0 \right\} \quad (5.169)$$

c) Ce résultat nous permet d'obtenir $E(S, V)$ en fonction des mêmes variables T, V simplement en faisant $E(S(T, V), V)$ ce qui nous donne

$$\frac{E(T, V)}{N} = \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} e^{\frac{2}{3} \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{3k_B T}{2} \right)^{3/2} \right]} = \frac{3k_B T}{2} \quad (5.170)$$

d) Les deux dernières équations se combinent pour donner $F(T, V)$, i.e.

$$F(T, V) = \frac{3Nk_B T}{2} - TNk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{3k_B T}{2} \right)^{3/2} \right] + \sigma_0 \right\} \quad (5.171)$$

$$= Nk_B T \left(\frac{3}{2} - \sigma_0 \right) - Nk_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{3k_B T}{2} \right)^{3/2} \right] \quad (5.172)$$

ce qui complète le processus. On peut vérifier que tout est cohérent en calculant les dérivées de cette énergie libre de Helmholtz

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p(T, V) = -\frac{Nk_B T}{V} \quad (5.173)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S(T, V) = -Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{3k_B T}{2} \right)^{3/2} \right] + \sigma_0 \right\} \quad (5.174)$$

a. La convexité de $E(S)$ est de signe opposée à celle illustrée à la figure pour $y(x)$ mais la conversion est facile à faire.

La façon de trouver F illustrée par l'exemple précédent est systématique. Mais ici il est plus simple de procéder de la façon suivante : a) À partir de l'expression pour l'entropie microcanonique Éq.(5.166), on obtient

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E} \quad (5.175)$$

d'où $E(T, V) = \frac{3}{2} Nk_B T$. On sait qu'avec (T, V) , l'énergie est indépendante du volume. b) De là, $F(T, V) = E(T, V) - TS(T, V)$ donne directement l'Éq.(5.172) si on remplace E apparaissant dans l'expression pour $S(E, V)$ par $E(T, V) = \frac{3}{2} Nk_B T$.

Remarque 5.14. *Abus de langage : Les résultats ci-dessus illustrent concrètement une ambiguïté de notation qui ne plairait pas aux mathématiciens. On voit bien que $E(S, V)$ à l'Éq.(5.167) n'est pas la même fonction de ses arguments au sens mathématique que $E(T, V)$ Éq.(5.170), même si on utilise*

5. Applications de la thermodynamique

le même symbole pour ces deux fonctions ! On garde le même symbole parce que dans les deux cas on parle de l'énergie. Une autre façon de le dire serait la suivante. Imaginez que vous écrivez une fonction pour calculer l'énergie dans un programme. Il faudra que la fonction pour $E(S, V)$ soit différente de celle pour $E(T, V)$. Cela vous prendra deux noms pour ces fonctions, pas seulement un changement des arguments.

Remarque 5.15. *Autre écriture pour la transformée de Legendre. Conjuguée de Fenchel. Soit $-F(T) = \sup_S \{TS - E(S)\}$ c'est-à-dire pour un T fixe la valeur de $-F(T)$ est la plus grande valeur de $TS - E(S)$ lorsqu'on fait varier S . Lorsque $TS - E(S)$ peut être dérivée, on trouve la définition habituelle de la transformation de Legendre, c'est-à-dire

$$F(T) = E(S(T)) - TS(T) \quad (5.176)$$

où $S(T)$ est obtenue en solutionnant l'équation

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \quad (5.177)$$

qui donne l'endroit où la dérivée première de $TS - E(S)$ s'annule à T fixe. Dans le cas où il y a des transitions de phase, les potentiels thermodynamiques ne peuvent pas être dérivés et ils perdent leur équivalence. Dans ce cas, en particulier pour les transitions de premier ordre, cette façon de faire est utile. La quantité $\sup_S \{TS - E(S)\}$ est la conjugée de Fenchel de E (ou la transformée de Legendre-Fenchel).¹⁶

Nous terminons en mentionnant deux propriétés de la transformation de Legendre.

Théorème 5.1

La transformée de Legendre d'une fonction concave est une fonction convexe.

Preuve :

$$dz = -x(y') dy' \quad (5.178)$$

$$\frac{dz}{dy'} = -x(y') \quad (5.179)$$

$$\frac{d^2 z}{dy'^2} = -\frac{dx(y')}{dy'} = -\frac{1}{\frac{dy'}{dx(y')}} = -\frac{1}{\left(\frac{d^2 y}{dx^2}\right)} \quad (5.180)$$

Ceci prouve que si $y(x)$ est concave $\left(\frac{d^2 y}{dx^2} < 0\right)$ alors $z(y')$ est convexe, c'est-à-dire $\left(\frac{d^2 z}{dy'^2} > 0\right)$. Notons qu'on peut aussi arriver au résultat de la dernière ligne directement à partir de celui de la ligne du milieu en prenant la dérivée par rapport à x . Dans ce cas, il faut considérer que le membre de gauche dépend de x seulement indirectement à travers la dépendance en y' . À partir de là, nous avons

$$\frac{d}{dx} \frac{dz}{dy'} = -1 = \frac{d^2 z}{dy' dy'} \frac{dy'}{dx} = \frac{d^2 z}{d(y')^2} \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (5.181)$$

16. Complete analysis of phase transitions and ensemble equivalence for the Curie-Weiss-Potts model, M. Costeniuc, R.S. Ellis, H. Touchette. J. Math. Phys. 46, 063301, 2005. cond-mat/0410744. Complete analysis of phase transitions and ensemble equivalence for the Curie-Weiss-Potts model, M. Costeniuc, R.S. Ellis, H. Touchette. J. Math. Phys. 46, 063301, 2005. cond-mat/0410744.

d'où $\frac{d^2 z}{d(y')^2} \frac{d^2 y}{dx^2} = -1$, ce qui prouve bien le résultat recherché. C.Q.F.D.

Théorème 5.2

La transformée de Legendre est une involution, c'est-à-dire que la transformée de Legendre de la transformée de Legendre nous redonne la fonction initiale.

Preuve : La transformée de Legendre w de z est donnée par

$$w = z - \frac{dz}{dy'} y' \quad (5.182)$$

$$= y - y' x - \frac{dz}{dy'} y' \quad (5.183)$$

Or, nous savons de la deuxième équation de la preuve précédente que $\frac{dz}{dy'} = -x(y')$ d'où

$$w = y - y' x + x y' = y \quad (5.184)$$

C.Q.F.D.

Remarque 5.16. *Il n'a pas été nécessaire d'intégrer pour trouver la transformée inverse. La propriété d'involution montre qu'aucune information n'est perdue dans la transformée de Legendre. La correspondance entre une fonction et sa transformée de Legendre est biunivoque. C'est ce qui permet à un potentiel thermodynamique de demeurer un potentiel thermodynamique sous transformation de Legendre.*

Les exemples suivants illustrent avec l'énergie libre de Helmholtz diverses propriétés des transformations de Legendre.

Exemple 5.2

Soit

$$F(T, V) = E(S, V) - TS \quad (5.185)$$

$$T = \left(\frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \right)_V \quad (5.186)$$

De ceci on trouve le résultat qu'on a déjà vu

$$dF = dE - T dS - S dT \quad (5.187)$$

$$= T dS - p dV - T dS - S dT \quad (5.188)$$

$$= -S dT - p dV \quad (5.189)$$

Notons que

$$(\partial F / \partial T)_V = -S \quad (5.190)$$

$$(\partial E / \partial S)_V = T \quad (5.191)$$

En d'autres mots, lorsqu'on fait une transformée de Legendre sur une paire de variables conjuguées, alors les dérivées premières des potentiels thermodynamiques par rapport à la variable naturelle sont reliées à

5. Applications de la thermodynamique

la variable conjuguée de cette variable naturelle. Et il y a toujours un signe négatif qui apparaît dans un des deux cas.

Exemple 5.3

Si on garde les variables naturelles T et V constante, un changement infinitésimal d'entropie dS (la variable conjuguée à la variable naturelle T) à T constant n'affecte pas F au premier ordre. C'est évident puisque $dF = -SdT - pdV$ alors $dF = 0$ si $dT = 0$ et $dV = 0$. Mais plus explicitement,

$$(\partial F / \partial S)_{T,V} = (\partial (E - TS) / \partial S)_{T,V} = (\partial E / \partial S)_{T,V} - T = T - T = 0. \quad (5.192)$$

Ceci est équivalent à dire que

$$F(T, V) = \min_S \{E(S, V) - TS\}$$

est une autre façon de définir la transformé de Legendre. La condition de minimum donne $(\partial E / \partial S)_V = T$.

Exemple 5.4

La transformée de Legendre de la transformée de Legendre redonne la fonction initiale, i.e. la transformée de Legendre est une involution. En effet, soit W la transformée de Legendre de F qui permet d'utiliser $(\partial F / \partial T)_V$ comme variable indépendante. On a

$$W = F - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V T \quad (5.193)$$

$$= F + ST = E - TS + ST = E. \quad (5.194)$$

Exemple 5.5

Finalement, le signe de la dérivée seconde du potentiel thermodynamique change lorsqu'on fait une transformation de Legendre. En effet,

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial (-S)}{\partial S} \right)_V = -1 \quad (5.195)$$

mais l'équation précédente s'écrit aussi avec la règle de la chaîne

$$-1 = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \quad (5.196)$$

puis en utilisant $T = (\partial E / \partial S)_V$ dans la dernière dérivée, on trouve

$$-1 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \quad (5.197)$$

ce qui montre que les dérivées secondes par rapport aux variables naturelles ont des signes opposés.

Remarque 5.17. * Par contre, si on écrit simplement $y(x(y'))$, le fait que la fonction y soit concave garanti que pour chaque y' il n'y a qu'un y , mais le chemin inverse n'est plus possible. En effet, il est facile de voir graphiquement que toutes les fonctions $y(x)$ déplacées rigidement sur l'axe des x ont la même valeur de $y(y')$ ce qui veut dire que le retour vers x devient ambigu. Pour être plus spécifique, considérons le graphique de $y(x)$ et celui de $g(x) = y(x+b)$. Alors, $g'(x) = y'(x+b)$ de telle sorte que la même valeur de la dérivée $g' = y'$ peut nous donner x ou $x+b$ comme inverse. En d'autres mots, pour retourner à $y(x)$ à partir de $y(y')$, il faut trouver $y' = f(y)$ en prenant l'inverse de la fonction

$y(y')$, puis intégrer cette équation différentielle, ce qui nous laisse avec une constante d'intégration arbitraire. Ceci est illustré à la figure (5.6)

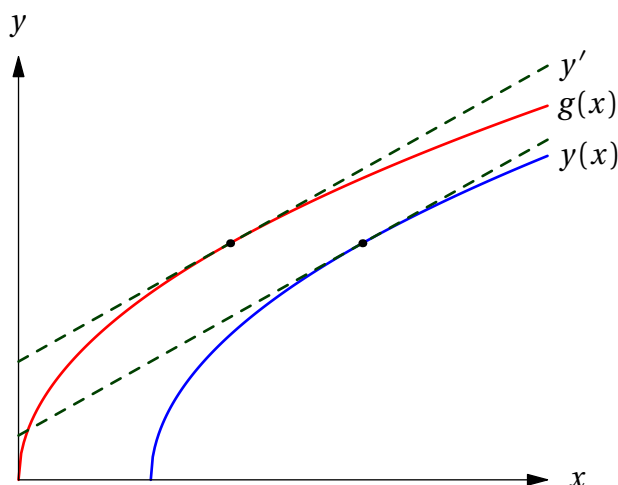


FIGURE 5.6

Ambiguïté survenant lorsqu'on essaie d'utiliser la dérivée comme variable indépendante. : Ceci est illustré par cet exemple pour lequel le retour à $y(x)$ est impossible si on ne connaît que $y(y')$. En effet, on illustre deux fonctions concaves, $y(x)$ et $g(x) = y(x+b)$ qui sont telles que $y(y') = g(g')$. Les tangentes permettent aussi de vérifier que ces deux fonctions n'ont cependant pas la même transformée de Legendre. Celle-ci est l'intersection de la tangente avec l'ordonnée en fonction de la valeur de la tangente.

Remarque 5.18. * La transformée de Legendre prend toute son importance lorsqu'on considère les fonctions de plusieurs variables. En effet, $E(S+f(V), V)$ et $E(S, V)$ donnent toutes les deux la même fonction $E(T, V)$ car la pente de $E(S+f(V), V)$ (tracée à V fixe) donne la même valeur de T à $S+f(V)$ que la fonction $E(S, V)$ à S . En d'autres mots, un déplacement rigide de la courbe $E(S, V)$ sur l'axe S ne change pas la valeur de la fonction $E(T, V)$, ce qui peut être physiquement incorrect lorsque ce déplacement rigide est fonction du volume. Par contre, la définition géométrique de la transformée de Legendre montre bien que $E(S+f(V), V)$ et $E(S, V)$ ont deux transformées de Legendre différentes. Il n'y a donc pas d'information perdue dans le changement de variable lorsque par la suite on prend des dérivées par rapport au volume! Nous avons démontré explicitement plus haut que $E(T, V)$ ne contient pas assez d'information pour obtenir la pression. C'est dans ce contexte que la transformée de Legendre prend son importance puisque $F(T, V)$, qu'on peut obtenir de $E(S, V)$ par transformée de Legendre, lui contient toute l'information pour obtenir la pression. Donc, $E(S, V)$ et $F(T, V)$ sont des potentiels thermodynamiques. Par contre, lorsque exprimée en fonction de T et de V , l'énergie interne $E(T, V)$ ne suffit pas pour obtenir la pression, tel que discuté au point 5 de la section (5.3.6), à moins d'utiliser une intégrale pour obtenir l'entropie, tel que discuté au point 6.

5.3.8 Propriétés de convexité des potentiels thermodynamiques, stabilité et principe de Le Châtelier*

À partir du fait que la transformation de Legendre d'une fonction est concave si la fonction est convexe et vice versa, et sachant des Éqs.(5.149) et (5.150) que

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \geq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \geq 0 \quad (5.198)$$

5. Applications de la thermodynamique

nous obtenons facilement les propriétés de convexité suivantes pour les autres potentiels thermodynamiques :

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S \leq 0; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \leq 0. \quad (5.199)$$

Le résultat pour les dérivées prises par rapport à la variable «passive» qui n'est pas impliquée dans la transformée de Legendre est plus difficile à prouver. Le résultat est que la dérivée seconde ne change pas de signe, tel que discuté à la remarque commençant à l'équation (5.202). Ainsi, le volume est passif dans la transformée de Legendre passant de E à F donc alors que l'entropie est passive dans le passage de E à H , donc,

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \geq 0; \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p \geq 0 \quad (5.200)$$

Pour l'énergie libre de Gibbs, dépendant du potentiel à partir duquel on fait la transformée de Legendre, les variables p et T peuvent être passives ou non, mais le résultat est le même.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \leq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \leq 0 \quad (5.201)$$

Remarque 5.19. Les inégalités ci-dessus sont faciles à mémoriser : Les dérivées secondes sont positives lorsqu'on dérive un potentiel thermodynamique par rapport à une variable extensive et elles sont négatives lorsqu'on dérive par rapport à une variable intensive.

Remarque 5.20. Le cas où la dérivée seconde est égale à zéro est pathologique car il correspond à une dérivée seconde infinie pour la transformée de Legendre, comme on peut le voir de l'Éq.(5.180) ci-dessus. La dérivée seconde s'annule dans les transitions de phase de deuxième ordre. Le choix du potentiel thermodynamique le plus approprié se pose alors de façon plus pressante!

Remarque 5.21. L'enthalpie et l'énergie libre de Helmholtz ont une convexité qui dépend de la variable considérée comme on peut le voir ci-dessus.

Remarque 5.22. * Pour vraiment prouver les inégalités ci-dessus il faut être prudent. Considérons par exemple le passage des dérivées secondes de $E(S, V)$ à celles de $F(T, V)$. On note tout d'abord le cas facile

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T(S, V) \quad (5.202)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V} \quad (5.203)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = -\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V\right]^{-1}}$$

ce qui généralise directement le cas à une variable : en éliminant S en faveur de T le nouveau potentiel thermodynamique correspondant a une dérivée seconde qui est l'inverse de celle de départ et qui est de signe opposé. Le cas de la variable qui n'a pas subi la transformation de Legendre, ici la variable V , est plus subtil. On obtient

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p(T, V) \quad (5.204)$$

5.3. Potentiels thermodynamiques et relations de Maxwell

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E(S, V)}{\partial V}\right)_S\right)_T \quad (5.205)$$

$$= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (5.206)$$

Nous aimerions exprimer la dernière dérivée comme la dérivée seconde d'un potentiel thermodynamique. Il est facile de le faire en utilisant la relation entre S et l'énergie libre de Helmholtz

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (5.207a)$$

Ce n'est cependant pas suffisant car ce ne sont que les dérivées secondes de $E(S, V)$ que nous connaissons. Nous avons donc besoin de dérivées à entropie constante, ou à volume constant, pas de dérivées à température constante. Il est facile de faire le changement en notant que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (5.208)$$

qu'on prouve facilement en utilisant un truc déjà exposé, c'est-à-dire en posant $dS = 0$ dans l'équation

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \quad (5.209)$$

Avec ce résultat, notre équation pour $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ devient

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \quad (5.210)$$

Substituant cette expression dans les Éqs.(5.207a) et (5.206) nous obtenons, respectivement

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \quad (5.211)$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \quad (5.212)$$

Utilisant le résultat précédent pour $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$, on trouve le dernier résultat qui nous manque

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right) \quad (5.213)$$

La propriété de convexité de l'énergie (Éq.(5.152)) nous montre que $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T$ demeure positive. On conclut que le signe de la dérivée seconde, par rapport à la variable «passive», ne change pas. Par contre, nous avons vu que le signe de la dérivée par rapport à la variable qui est remplacée par la transformée de Legendre change.¹⁷ C.Q.F.D.

17. Voir Balian, p.197 pour le résultat général.

5. Applications de la thermodynamique

Remarque 5.23. * La dernière relation que nous venons de dériver peut être utilisée pour trouver facilement la relation entre compressibilité isotherme et isentropique. La généralisation de cette relation aux autres potentiels thermodynamiques permet de trouver (par exemple) la relation entre chaleur spécifique à pression et à volume constant, comme par exemple l'Éq.(5.259) ci-dessous.

Remarque 5.24. * L'entropie étant aussi une fonction concave, on peut définir ses transformées de Legendre. Celles-ci s'appellent fonctions de Massieu.¹⁸ Elles sont cependant moins utilisées en thermodynamique élémentaire.

Les inégalités que nous venons de déduire ont des conséquences importantes sur les «fonctions de réponse» comme la chaleur spécifique et la compressibilité. En effet, les huit inégalités apparaissant au début de la section (5.3.8) ci-dessus peuvent aussi se réécrire

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \geq 0 \quad ; \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V\kappa_S} \geq 0 \quad (5.214)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} \geq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -V\kappa_S \leq 0 \quad (5.215)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} \leq 0 \quad ; \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \quad (5.216)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \leq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa_T \leq 0 \quad (5.217)$$

Évidemment ces inégalités sont redondantes puisque chacune apparaît deux fois sous une forme différente. Il n'y a qu'une conclusion en fait, c'est que les chaleurs spécifiques à volume et pression constante (isochore et isobare) C_V, C_p et les compressibilités à température et entropie constantes (isotherme et isentropique) κ_T, κ_S sont toutes positives!

La positivité des chaleurs spécifiques et des compressibilités est aussi connue sous le nom de «principe de Le Châtelier». En mots, ce principe nous dit que

si un système est soumis à une perturbation, alors la réponse tend à enrayer la perturbation.

Par exemple, si un système absorbe de la chaleur, sa température doit augmenter pour qu'il ait tendance à redonner cette chaleur à son entourage : C'est la positivité de la chaleur spécifique. De même, si on diminue son volume, il faut que sa pression augmente pour avoir tendance à restaurer au volume sa valeur initiale : c'est la positivité de la compressibilité.

Remarque 5.25. * Toutes les inégalités précédentes sur les chaleurs spécifiques et les compressibilités peuvent être obtenues à partir seulement de changements de variables et des conditions nécessaires et suffisantes pour la convexité de l'énergie Éqs.(5.151)(5.152). À partir de ce que nous connaissons déjà, nous allons voir ci-dessous qu'il est aussi possible, par changement de variables, de prouver $C_p > C_V$ et $\kappa_T > \kappa_S$. Ces inégalités sont un cas particulier du principe dit de Le Châtelier-Braun qui peut aussi être dérivé à partir de la concavité de l'entropie.¹⁹ La relation entre C_p et C_V ou celle entre κ_T et κ_S viennent automatiquement lorsqu'on connaît les relations entre dérivées secondes des potentiels thermodynamiques.

18. Balian, p.198.

19. Landau et Lifchitz, Section 22.

5.3.9 Selon le potentiel thermodynamique choisi, il peut être maximum ou minimum en fonction des variables macroscopiques ou microscopiques.

Supposons d'abord que d'autres processus changent l'énergie interne mais que S et V demeurent de bonnes variables. Alors, utilisant la notation des forces généralisées,

$$dE = T dS - p dV - \sum_{\alpha} X_{\alpha} d x_{\alpha} \quad (5.218)$$

et se souvenant de la définition des potentiels thermodynamiques, on voit tout de suite que

$$(dE)_{S,V} = (dH)_{S,p} = (dF)_{T,V} = (dG)_{T,p} \quad (5.219)$$

Comme nous avons prouvé à l'Éq.(5.145) que l'énergie interne d'un système est minimale, en fonction des x_{α} , à l'équilibre lorsque S et V sont maintenus constants, cela veut dire que l'enthalpie H aussi est minimale, mais lorsque S et p sont maintenus constants, l'énergie libre lorsque T et V sont constants et l'énergie libre de Gibbs lorsque T et p le sont.

Rappelons que l'Éq.(5.145), $-T'\delta S + p'\delta V + \delta E \geq 0$, est une conséquence directe du fait que l'entropie totale, incluant le système et le réservoir en contact avec celui-ci, est maximale à l'équilibre. Comme $H = E + pV$, l'inégalité précédente se réécrit, $-T'\delta S + p'\delta V + \delta(H - pV) = -T'\delta S + (p' - p)\delta V - V\delta p + \delta H \geq 0$. En posant que le réservoir est à l'équilibre avec le système, $p' = p$, on obtient $-T'\delta S - V\delta p + \delta H \geq 0$ et donc, le fait que H soit minimal à l'équilibre lorsque S et p sont constants, correspond à maximiser l'entropie du système et du réservoir à S et p constants. De même, la condition de minimum de l'énergie libre de Helmholtz à T et V fixe correspond à la condition de maximum de l'entropie du système et du réservoir combinés à T et V fixes pour le système. *Mutatis mutandis* pour l'énergie libre de Gibbs.

Exemple 5.6

*Voici l'explication de la démonstration vidéo faite en classe sur la lévitation. On part de la relation suivante, valable à température et pression constantes

$$dG = -\mu_0 V M \cdot dH \quad (5.220)$$

Cette relation n'est pas complètement évidente. La discussion du travail magnétique qui mène à ce résultat se trouve dans Annett. La différence d'énergie libre de Gibbs à une température et pression fixe entre un supraconducteur en présence d'un champ magnétique et en son absence est donc donnée par

$$G_s(T, p, H_c) - G_s(T, p, 0) = -\mu_0 V \int_0^{H_c} M \cdot dH \quad (5.221)$$

Un supraconducteur est un diamagnétique parfait, c'est-à-dire qu'il tend à produire des courants qui expulsent le champ magnétique. En unités SI, le diamagnétisme parfait correspond à $M = -H$ et donc,

$$G_s(T, p, H_c) = G_s(T, p, 0) + \mu_0 \frac{H_c^2}{2} V \quad (5.222)$$

Pour minimiser son énergie libre de Gibbs, le supraconducteur veut expulser le champ magnétique. Il le fait en faisant lever l'aimant, c'est-à-dire en faisant un travail mgh dans le champ gravitationnel où h est la hauteur. Le fait de faire ce travail abaisse son énergie libre de Gibbs en diminuant H et en rajoutant un terme mgh à droite de l'équation ci-dessus. Lorsque h augmente, H dans le supraconducteur diminue. Il

y a un minimum. Notez que l'entropie est allée du supraconducteur chaud au bain d'azote froid. L'entropie totale a augmentée. Une partie de la chaleur est allée au réservoir froid et une autre partie en travail pour faire lever l'aimant.

5.3.10 Lorsqu'on a un processus qui va dans une seule direction plutôt qu'un cycle, le travail est maximal lorsqu'il est fait de façon réversible

Passons maintenant au cas des processus irréversibles. Soit un processus irréversible où le système fait un travail sur le monde extérieur sans échange de chaleur. Par exemple, on peut penser à un système qui se détend très rapidement en faisant un travail sur un réservoir de pression mais sans échanger de chaleur avec ce réservoir. Bien que $Q_{irr} = 0$ dans ce processus, il y a changement d'entropie puisque le processus est irréversible. La relation $TdS = \delta Q$ n'est pas valable ici car le processus n'est pas quasi-statique. On ne peut pas supposer que l'équilibre thermodynamique s'établit à toutes les étapes. Par exemple, si la détente est trop rapide, la température peut varier d'un endroit à l'autre à l'intérieur du système. La première loi dans un tel processus nous donne

$$\Delta E = -W_{irr} \quad (5.223)$$

pour le changement d'énergie du système. Comme l'énergie est une fonction d'état, on peut aussi aller du même état initial au même état final par un processus quasi-statique réversible. Dans ce cas cependant il sera nécessaire en général d'échanger de la chaleur avec le reste du monde. Dans notre exemple, on laisserait le système se détendre encore une fois mais lentement, en lui permettant d'échanger de la chaleur avec son environnement. On aura donc dans ce cas

$$\Delta E = Q_{rev} - W_{rev}. \quad (5.224)$$

Comme dans le premier processus irréversible nous avons relâché des contraintes il faut absolument que l'entropie ait augmenté, ce qui veut dire pour le processus réversible que

$$Q_{rev} = \int TdS > 0 \quad (5.225)$$

Éliminant ΔE des deux premières équations et utilisant la dernière pour la chaleur on obtient

$$Q_{rev} - W_{rev} = -W_{irr} \quad (5.226)$$

$$W_{rev} - W_{irr} = Q_{rev} > 0 \quad (5.227)$$

On en conclut que (a) le travail qu'on peut extraire d'un processus irréversible adiabatique $W_{irr} = -\Delta E$ est égal à la différence d'énergie interne entre l'état initial et l'état final (b) le travail qu'on peut extraire en allant du même état initial au même état final est maximal seulement s'il peut être fait de façon réversible ($Q_{rev} = 0$). Alors que le théorème de Carnot s'appliquait pour une machine cyclique, la conséquence que nous venons de tirer de la deuxième loi est pour un processus en une étape.

Les autres potentiels thermodynamiques ont aussi des interprétations analogues lors de processus irréversibles, mais nous ne nous y attarderons pas.²⁰

20. Pour plus de détails, voir Plishke et Bergersen section 1C ou Carrington Chap. 7.

5.4 Relations thermodynamiques pour une substance homogène quelconque

Du point de vue de quelqu'un qui fait de la mécanique statistique, il suffit de calculer $S(E, V)$ à partir de la connaissance des états microscopiques du système pour obtenir tout ce qu'on désire savoir à son sujet. En effet, une dérivée de $S(E, V)$ par rapport à l'énergie nous donnera la température, et une dérivée par rapport au volume nous permettra d'extraire la pression. Ce genre de calcul est parfaitement illustré à partir de l'exemple du gaz parfait que nous avons traité ci-dessus.

Notez que sachant $S(E, V)$ il est facile de calculer les autres potentiels thermodynamiques. Par exemple, $F(T, V) = E - (\partial E / \partial S)_V S$ avec $T \equiv (\partial E / \partial S)_V$. Nous verrons aux chapitres six et sept qu'il peut être plus facile de calculer $F(T, V)$ que $S(E, V)$. En pratique donc, celui qui fait de la mécanique statistique calculera un potentiel thermodynamique quelconque et déduira tout le reste à partir de celui-ci.

Le point de vue du thermodynamicien est différent. Il n'y a pas d'appareil de laboratoire qui permette de mesurer l'entropie directement. Par contre, des appareils simples lui permettent de mesurer l'équation d'état, c'est-à-dire la relation $p(V, T)$. De même la chaleur spécifique est une mesure qu'il est possible de faire. Dans cette section, nous allons démontrer le résultat suivant :

L'entropie et l'énergie interne d'une substance quelconque en fonction du volume et de la température peuvent être obtenues à partir de

- (a) La chaleur spécifique à volume constant, mesurée pour *un seul volume fixe* en fonction de la température.
- (b) L'équation d'état, $p(V, T)$.

L'entropie et l'énergie interne étant connues en fonction de V et T , tout peut ensuite être calculé. Par exemple, on peut prédire la relation entre volume et température dans un processus adiabatique quasi-statique où $S = \text{cst}$. N'importe quel cas plus compliqué peut être considéré puisque le potentiel thermodynamique $F(T, V) = E(T, V) - TS(T, V)$ est maintenant connu et puisque nous savons qu'un seul potentiel thermodynamique suffit à trouver toute la thermodynamique!

Finalement, nous allons voir que si par hasard la chaleur spécifique à volume constant est difficile à mesurer, elle peut être déduite de la chaleur spécifique à pression constante.

5.4.1 Sachant l'équation d'état $p(T, V)$ ainsi que $C_V(T, V_1)$ pour un volume V_1 , on peut obtenir l'entropie et énergie interne, donc $F(T, V)$ et toute la thermodynamique²¹

Supposons donc l'équation d'état connue ainsi que la chaleur spécifique à volume constant et demandons-nous comment obtenir l'énergie et l'entropie. Nous commençons par l'entropie. Comme nous voulons utiliser les variables naturelles volume et température, on réécrit la différentielle dS de la façon suivante

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.228)$$

21. Reif, Sec. 5.8

5. Applications de la thermodynamique

La dérivée de l'entropie par rapport à la température est reliée à la capacité calorifique

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (5.229)$$

La dérivée de S par rapport au volume, prise à température constante, fait intervenir, quant à elle, la dérivée d'une des variables thermodynamiques (S), prise en gardant la variable conjuguée correspondante (T) constante. Il y a donc une relation de Maxwell qui s'applique, soit celle venant de l'énergie libre de Helmholtz²² ($dF = -SdT - pdV$),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.230)$$

Cette relation est fort utile car l'expression de droite peut être obtenue de l'équation d'état. Nous semblons donc prêts à intégrer l'expression pour dS le long d'un parcours quasi-statique. En effet, les résultats précédents substitués dans notre expression de départ nous donnent

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (5.231)$$

Substituant dans notre expression pour dS , Éq.(5.231), l'entropie par rapport à un état de référence peut être obtenue en intégrant selon n'importe quel parcours quasi-statique, par exemple en intégrant d'abord par rapport à V à T constant, puis par rapport à T à V constant, ou l'inverse

$$\begin{aligned} S(T, V) - S(T_0, V_0) &= \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p(T_0, V')}{\partial T_0}\right)_{V'} dV' + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V)}{T'} dT' \\ &= \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V_0)}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p(T, V')}{\partial T}\right)_{V'} dV' \end{aligned}$$

Comme l'entropie est une fonction d'état, les deux approches doivent donner la même chose. En choisissant la dernière façon de faire l'intégrale, on voit qu'il suffit de connaître la chaleur spécifique $C_V(T, V_0)$ pour un seul volume et pour toute température pour trouver l'entropie, (à condition bien sûr de connaître aussi l'équation d'état ou du moins $(\partial p(T, V)/\partial T)_{V'}$). Il n'y a qu'une constante d'intégration $S(T_0, V_0)$ qui est inconnue.

Remarque 5.26. *Il est clair que si on connaît $S(T, V)$ pour toute température et pour tout volume, on connaît $C_V(T, V)$ en prenant une simple dérivée. On peut aussi procéder autrement et prouver directement qu'une mesure de la capacité calorifique en fonction de la température mais pour un seul volume suffit à trouver la capacité calorifique à volume constant pour tous les volumes lorsque l'équation d'état est connue. En effet,*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (5.232)$$

De cette relation, on obtient ensuite

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.233)$$

22. Il n'est pas surprenant de retrouver que c'est la relation de Maxwell associée à l'énergie libre de Helmholtz qui intervient ici puisque nous travaillons dans le contexte où les variables pertinentes sont T et V , soit précisément les variables naturelles pour l'énergie libre de Helmholtz.

5.4. Relations thermodynamiques pour une substance homogène quelconque

$$= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (5.234)$$

Substituant notre relation de Maxwell Éq.(5.230) dans l'expression précédente, nous obtenons

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (5.235)$$

De ce résultat, il est facile d'obtenir la chaleur spécifique pour un volume quelconque V lorsqu'elle est connue pour un volume V_1

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_1) + \int_{V_1}^V \left(\frac{\partial C_V(T, V')}{\partial V'} \right)_T dV' \quad (5.236)$$

$$= C_V(T, V_1) + \int_{V_1}^V T \left(\frac{\partial^2 p(T, V')}{\partial T^2} \right)_{V'} dV' \quad (5.237)$$

Notons qu'on retrouve un résultat que nous avons obtenu précédemment pour le gaz parfait. En effet, comme $(\partial^2 p(T, V)/\partial T^2)_V = 0$ dans ce cas, on déduit de la dernière équation que $C_V(T, V)$ est indépendant du volume.

Il ne nous reste plus que l'énergie interne à calculer. On aura alors le potentiel thermodynamique $F(T, V) = E(T, V) - TS(T, V)$ à partir duquel on sait qu'on peut extraire toute l'information thermodynamique. Pour calculer l'énergie interne, il suffit de retourner comme toujours à

$$dE = T dS - p dV \quad (5.238)$$

Substituant l'expression Éq.(5.231) pour dS dans cette expression, nous obtenons,

$$dE = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV - p dV \quad (5.239)$$

$$= C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (5.240)$$

Comme pour l'entropie, nous pouvons procéder par intégration le long d'un parcours quasi-statique quelconque.

Remarque 5.27. À partir de cette dernière équation pour dE on retrouve bien que pour un gaz parfait $dE = C_V dT$ même lorsque le volume n'est pas constant. En effet, pour le gaz parfait, on a $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = 0$.

5.4.2 Préliminaires mathématiques sur les jacobiens*²³

Nous désirons maintenant nous attaquer à la question pratique suivante. Supposons que je ne puisse mesurer que la chaleur spécifique à pression constante. Est-il possible d'en déduire celle dont j'ai vraiment besoin, soit celle à volume constant, en utilisant seulement ma connaissance de l'équation d'état? Nous allons répondre oui dans la sous-section suivante mais, auparavant, nous

23. Landau et Lifchitz, *op. cit.* p.67

5. Applications de la thermodynamique

rappelons quelques résultats mathématiques préliminaires importants qui rendent les calculs machinaux.

On appelle jacobien le déterminant suivant

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \quad (5.241)$$

L'antisymétrie du déterminant sous inversion de deux lignes nous donne la propriété suivante

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} \quad (5.242)$$

alors qu'un calcul explicite donne

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \quad (5.243)$$

$$= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ 0 & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \quad (5.244)$$

$$= \frac{\partial(y, u)}{\partial(y, x)} \quad (5.245)$$

La dernière ligne est une conséquence du fait que le déterminant ne change pas lorsqu'on change deux lignes et deux colonnes simultanément.

Finalement, la formule de changement de variable pour les jacobiens nous donne

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)} \quad (5.246)$$

On déduit de cette dernière formule que

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(u, v)} = 1 = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \quad (5.247)$$

5.4.3 Sachant l'équation d'état $p(T, V)$ et $C_V(T, V)$ on peut obtenir $C_p(T, V)$ ²⁴

Supposons que la mesure de capacité calorifique à pression constante soit plus facile que celle à volume constant. C'est souvent le cas en pratique lorsqu'on s'intéresse à des substances solides (Pensez à la façon dont vous devriez procéder pour garder le volume constant en mesurant la chaleur spécifique de l'acier!). Si on connaît l'équation d'état, on peut facilement relier les deux types de capacité calorifique ensemble sans mesure additionnelle. Allons-y.

24. Landau et Lifchitz, *op. cit.* p.67

5.4. Relations thermodynamiques pour une substance homogène quelconque

La capacité calorifique à volume constant a été obtenue en partant de l'Éq.(5.228) qui présuppose que S est une fonction de T et V .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.248)$$

On peut obtenir la variation par rapport à la température mais à pression constante simplement en calculant toutes les variations par rapport à la température mais à pression constante. Pour être plus spécifique, on divise l'expression précédente par dT à p constant.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.249)$$

Remarque 5.28. Le résultat précédent s'obtient aussi en écrivant dV et dS comme fonctions de T et p dans la première équation ci-dessus, soit

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right) \end{aligned} \quad (5.250)$$

On a le même résultat que ci-dessus si on égalise les coefficients de dT et qu'on note que $\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p = 1$.

Le résultat recherché s'obtient facilement d'ici à l'aide de

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.251)$$

$$= C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.252)$$

La dérivée de S (avec sa variable conjuguée T fixe) par rapport à une des variables de l'autre paire de variables conjuguées (p, V) peut être réexprimée à l'aide d'une relation de Maxwell comme d'habitude. Retournant aux bases, $TdS - pdV \rightarrow -SdT - pdV$, nous permet de retrouver la relation de Maxwell associée à l'énergie libre de Helmholtz, Éq.(5.113)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.253)$$

ce qui, substitué plus haut, nous donne la relation

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.254)$$

C'est le résultat recherché. Il suffit de connaître l'équation d'état pour calculer les dérivées partielles à droite.

Rappelons-nous que nous avons comme motivation initiale la difficulté de faire une mesure à volume constant. Or, la dérivée $(\partial p / \partial T)_V$ apparaissant ci-dessus est à volume constant. En fait, dans les tables, plutôt que $(\partial p / \partial T)_V$ on retrouve plutôt d'habitude les quantités suivantes qui ont une signification physique claire et ne sont pas obtenues à volume constant :

5. Applications de la thermodynamique

a) Le coefficient de *dilatation thermique isobare* α

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.255)$$

ainsi que

b) La *compressibilité isotherme*

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.256)$$

Définition 5.3. Le préfixe *iso*, du grec *isos*, signifie *égal*. Ainsi, nous avons, *isotherme* (à température constante), *isobare* (à pression constante), *isochore* (à volume (densité) constant), *isentropique* (à entropie constante, ou adiabatique). Van der Marel (Genève) a proposé «isarithmique» pour un processus à N constant et *isodyne* pour μ constant.

On peut réexprimer notre relation entre C_p et C_V en écrivant $(\partial p / \partial T)_V$ à l'aide de ces deux quantités. En effet,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.257)$$

implique

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (5.258)$$

(comme nous aurions pu le déduire directement de notre relation générale Éq.(5.24)). Utilisant α et κ_T , la relation entre C_p et C_V s'écrit

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (5.259)$$

c'est la relation dite de Robert Mayer. Remarquez que les membres de gauche et de droite sont tous les deux extensifs.

En accord avec l'équation ci-dessus dans le cas $\alpha = 0$ qui implique $C_p = C_V$, nos notions intuitives nous disent que la capacité calorifique à pression constante sera identique à celle à volume constant si le corps ne change pas de volume lorsque la température change. En effet, l'augmentation de température à p constant ne fait pas de travail puisque $-pdV$ s'annule dans ce cas.

Remarque 5.29. *Pour relier la capacité calorifique à volume constant, qui utilise les variables (T, V) à la capacité calorifique à pression constante, qui utilise les variables (p, T) , il on peut aussi simplement utiliser la formule de changement de variables des jacobiens.

$$C_V(T, V) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \quad (5.260)$$

$$= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \quad (5.261)$$

5.4. Relations thermodynamiques pour une substance homogène quelconque

$$= T \frac{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}} \quad (5.262)$$

où nous avons utilisé la dernière formule de la section précédente pour écrire la dernière ligne. Cette dernière étape est motivée par le fait que nous voulons que toutes les dérivées soient prises par rapport à p et T . Nous réutiliserons ce truc souvent dans les sections qui vont suivre. Évaluons explicitement le jacobien. Il nous reste

$$C_V(T, V) = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (5.263)$$

$$= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (5.264)$$

Comme auparavant, la dérivée de l'entropie à température fixe peut se réécrire en utilisant une relation de Maxwell la reliant à une dérivée qui peut être calculée à l'aide de l'équation d'état. Retournons aux bases, $T dS - p dV \rightarrow -S dT + V dp$, nous permet de retrouver la relation de Maxwell associée à l'énergie libre de Gibbs, Éq.(5.122)²⁵

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.265)$$

Substituant ci-dessus, il nous reste une version de la relation dite de Robert Mayer, Éq.(5.259).

Remarque 5.30. * Le principe de Le Châtelier (convexité des potentiels thermodynamiques) nous a permis de montrer, Éq.(5.216), que la compressibilité isotherme κ_T est positive pour des questions de stabilité.²⁶ Donc, le résultat Éq.(5.259) implique que

$$C_p > C_V \quad (5.266)$$

toujours. Ce résultat peut être formulé comme un cas particulier d'un résultat bien plus général qui s'appelle le «Principe de Le Châtelier-Braun». L'inégalité $\kappa_T > \kappa_S$ est un autre exemple d'application de ce principe.

25. Il n'est pas surprenant de retrouver que c'est la relation de Maxwell associée à l'énergie libre de Gibbs qui intervient ici puisque nous travaillons dans le contexte où les variables pertinentes sont T et p , soit précisément les variables naturelles pour l'énergie libre de Gibbs.

26. Landau et Lifshitz, section 21.

5.5 Refroidissement des gaz : détente libre et étranglement

Comment pouvons-nous en pratique refroidir un gaz ? Nous allons d'abord considérer un processus où le gaz se détend librement. Les inconvénients de cette méthode nous amèneront à suggérer une autre approche, celle de l'étranglement Joule-Thomson (ou Joule-Kelvin puisque Thomson et Kelvin sont la même personne comme nous avons déjà vu). La thermodynamique nous permettra de prédire le résultat de ces expériences simplement à l'aide d'une connaissance de l'équation d'état.

Nous savons déjà que pour un gaz parfait la détente libre ne produit aucun changement de température. Nous verrons que c'est aussi le cas pour le processus d'étranglement. Pour un gaz réel par contre, il y a effectivement un refroidissement qui peut se produire dans les deux cas de figure. Nous essaierons de comprendre qualitativement ce résultat comme une conséquence des interactions entre les molécules du gaz. Il suffira pour cela de comprendre l'effet des interactions sur l'équation d'état.

5.5.1 La température peut changer dans une détente libre si le gaz n'est pas parfait²⁷

Nous avons déjà considéré ce processus. On prend un système formé de deux contenants séparés par une valve. Le gaz est dans un des contenants seulement. Ensuite, on ouvre la valve. Le volume s'accroît donc à énergie constante car aucun travail n'est fait sur le système, qu'on suppose aussi isolé thermiquement. En général, ce type de processus est évidemment irréversible, mais si nous connaissons la fonction $E(T, V)$, il est possible d'en prédire le résultat car nous connaissons la température initiale ainsi que les volumes initiaux et finaux, ce qui veut dire que l'égalité de l'énergie des états macroscopiques initiaux et finaux

$$E(T_i, V_i) = E(T_f, V_f) \quad (5.267)$$

suffit pour déterminer la température finale.

Supposons que le volume final et le volume initial diffèrent de façon infinitésimale. Il est alors possible de calculer s'il y a tendance au refroidissement ou au réchauffement simplement à l'aide de $(\partial T / \partial V)_E$.²⁸ Cette dérivée thermodynamique peut s'obtenir si on connaît l'équation d'état et la capacité calorifique, deux quantités thermodynamiques d'accès expérimental facile. En effet, utilisant le résultat que nous avons déjà trouvé pour dE , soit l'Éq.(5.240)

$$dE = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (5.268)$$

on voit qu'il suffit de poser $dE = 0$ pour trouver la relation entre dT et dV à énergie constante

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = \frac{1}{C_V} \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right) \quad (5.269)$$

Pour un gaz parfait, il est clair que le membre de droite s'annule. Ce n'est pas le cas en général pour un gaz réel.

27. Reif, Sec. 5.9

28. Landau et Lifchitz, *op. cit.* p. 72

Remarque 5.31. *A l'aide de nos formules de changement de variable pour les jacobiens (ou d'une généralisation simple des manipulations de l'Éq.(5.24))²⁹ on obtient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, E)} \quad (5.270)$$

$$= \frac{\frac{\partial(T, E)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, E)}{\partial(V, T)}} = \frac{-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} \quad (5.271)$$

Utilisant la définition de la capacité calorifique ainsi que la relation de base $dE = T dS - p dV$, cette dernière équation se réécrit

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{-1}{C_V} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \right)$$

La dérivée de l'entropie S à variable conjuguée T constante peut être réécrite à l'aide d'une relation de Maxwell que nous avons déjà utilisée Éq.(5.230) et qui nous permettra de travailler uniquement avec l'équation d'état. Ceci nous redonne l'Éq.(5.269).

5.5.2 L'effet Joule-Thomson est un exemple de processus à enthalpie constante. On l'utilise en pratique pour refroidir les gaz³⁰

En pratique, la détente libre peut refroidir un gaz, mais le problème est qu'il faut aussi refroidir les parois. L'écoulement avec étranglement est une meilleure façon de fonctionner. Un piston pousse un gaz de gauche à droite, tel qu'illustré, à travers un matériel poreux. De l'autre côté du matériel poreux, le gaz se retrouve à une pression et un volume différents, maintenus par un autre piston. Il s'agit là encore d'un processus irréversible. Cependant, en procédant lentement, on remarque que d'un côté de la paroi poreuse on se trouve à pression et température constante, alors que de l'autre côté on a aussi une pression et une température constantes, mais différentes de celles à gauche de la paroi. Le grand avantage de ce processus est qu'en état stationnaire les parois sont à température constante. On a donc pas à tenir compte de leur refroidissement. On suppose que le système illustré à la figure (5.7) est en fait isolé thermiquement.

Considérons une quantité de gaz à gauche contenue dans un volume V_1 . L'énergie du gaz dans ce volume est $E(T_1, p_1)$. Une fois rendu de l'autre côté, cette quantité de gaz est comprise dans un volume V_2 , et elle a une énergie $E(T_2, p_2)$. La différence d'énergie est donc

$$\Delta E = E(T_2, p_2) - E(T_1, p_1) \quad (5.272)$$

Il y a aussi un travail fait par le gaz. Comme pression et température sont constantes de chaque côté, une quantité donnée de N molécules a fait un travail $p_2 V_2$ en se détendant à droite, alors que la même quantité avait absorbé un travail $p_1 V_1$ en se laissant pousser de la gauche. Le travail net fait par le gaz est donc

$$W = p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (5.273)$$

29. Notez que ce résultat s'obtient aussi de $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -1$ qui est une conséquence directe de nos formules générales du début de chapitre.

30. Reif, Sec. 5.10

5. Applications de la thermodynamique

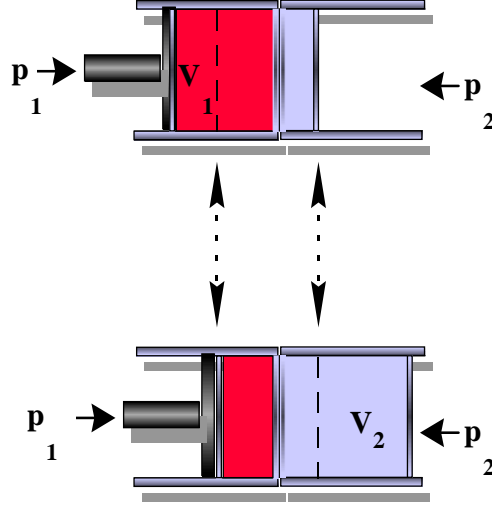


FIGURE 5.7
Détente Joule-Thomson.

On utilise maintenant la première loi,

$$Q = \Delta E + W \quad (5.274)$$

mais il n'y a pas de chaleur absorbée de l'extérieur ici car le système est isolé thermiquement. Ceci veut dire que $Q = 0$ et donc que

$$E(T_1, p_1) + p_1 V_1 = E(T_2, p_2) + p_2 V_2 \quad (5.275)$$

Le processus Joule-Thomson est donc à enthalpie constante. Ce n'est pas surprenant car nous avons interprété la différence d'enthalpie comme la chaleur absorbée dans un processus à pression constante et ici il n'y a pas de chaleur absorbée et la pression est constante de chaque côté de l'étranglement.

Comme pour la détente libre, nous allons nous concentrer sur un changement infinitésimal de volume et de pression d'un côté à l'autre de la paroi poreuse pour prédire la tendance au refroidissement ou au réchauffement. On calcule donc le *coefficient de Joule-Thomson* μ

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (5.276)$$

où la dérivée est prise à enthalpie constante. Encore une fois, cette dérivée est un peu bizarre et nous préférons exprimer le résultat à l'aide de ce que peuvent nous apprendre l'équation d'état et la capacité calorifique, deux quantités thermodynamiques d'accès expérimental facile.

Procédant en analogie complète avec le cas précédent, mais en travaillant cette fois-ci avec l'enthalpie (revoir la dérivation des Éqs. (5.240) et (5.269)) on obtient, utilisant T et p comme variables indépendantes,

$$dH = T dS + V dp \quad (5.277)$$

$$= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] + V dp \quad (5.278)$$

5.5. Refroidissement des gaz : détente libre et étranglement

$$= C_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \quad (5.279)$$

$$= C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp \quad (5.280)$$

Dans cette dernière égalité nous avons, comme d'habitude, reconnu la combinaison de variables conjuguées correspondant à une relation de Maxwell. Celle-ci s'obtient en notant que p et T sont les variables indépendantes, donc on utilise l'énergie libre de Gibbs $dG = -SdT + Vdp$ pour écrire $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$. Gardant $dH = 0$ nous permet ensuite d'écrire³¹

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (5.281)$$

Encore une fois, pour le gaz parfait le coefficient de Joule-Thomson s'annule. La section suivante nous permettra de comprendre ce qui se passe pour un vrai gaz.

Remarque 5.32. **Le truc habituel de changement de variables avec les jacobiens nous permet aussi de passer à p , et T comme variables indépendantes.*³²

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\partial (T, H)}{\partial (p, H)} = \frac{\frac{\partial (T, H)}{\partial (p, T)}}{\frac{\partial (p, H)}{\partial (p, T)}} \quad (5.282)$$

$$= - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \quad (5.283)$$

Il suffit ensuite de se rappeler que

$$dH = T dS + V dp \quad (5.284)$$

ce qui implique que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (5.285)$$

et

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (5.286)$$

Encore une fois, la dérivée de l'entropie prise en gardant sa variable conjuguée constante peut être avantageusement remplacée par une expression n'impliquant que l'équation d'état en utilisant la relation de Maxwell déduite de l'énergie libre de Gibbs, Éq.(5.122)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.287)$$

Tout ceci nous permet de réécrire le coefficient de Joule-Thomson sous la forme de l'Éq.(5.281).

31. Remarquez qu'on peut réécrire cette expression en fonction du coefficient de dilatation thermique.

32. Landau et Lifchitz, *op. cit.* p. 71

Notez que ce résultat s'obtient aussi de $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1$ qui est une conséquence directe de nos formules générales du début de chapitre.

5.5.3 On peut retracer l'origine microscopique du refroidissement aux interactions entre molécules³³

Pour comprendre pourquoi le coefficient de Joule-Thomson peut être soit positif ou soit négatif, il faut pouvoir expliquer, à l'aide de l'équation d'état, la dépendance en température du volume. Dans un vrai gaz, l'équation d'état peut, à cause des interactions, être différente de ce que prédit la loi des gaz parfaits. En se rappelant qu'un gaz réel devient un gaz parfait à basse densité, il paraît naturel d'écrire la loi des gaz parfaits sous la forme

$$p = k_B T n \quad (5.288)$$

où $n = N/V$ est la densité. Si on pouvait faire un calcul microscopique ici, on généraliserait cette loi en faisant un développement en puissances de la densité

$$p = k_B T (n + B_2 n^2 + B_3 n^3 + \dots) \quad (5.289)$$

Ceci s'appelle le *développement du viriel* et les coefficients B_2, B_3 , s'appellent les *coefficients du viriel*. Physiquement, le coefficient B_2 représente l'effet des collisions binaires puisque la probabilité qu'il y ait une collision entre deux molécules est proportionnelle au carré de la densité.

À défaut de pouvoir ici faire un calcul microscopique, nous allons utiliser une approche phénoménologique, c'est-à-dire une approche reposant sur des hypothèses physiques simples en accord avec l'observation. Ce genre d'approche permet généralement d'obtenir soit des résultats qualitatifs, soit des résultats quantitatifs mais qui dépendent d'un petit nombre de paramètres.

Remarque 5.33. *Lorsqu'un calcul complet est difficile ou impossible, ou lorsqu'on considère un problème pour la première fois, il est très utile d'utiliser une approche phénoménologique pour débroussailler les aspects physiques importants d'un problème.*

Arrêtons-nous au terme B_2 et en gardant à l'esprit les quelques phrases de Feynman que nous citons en introduction, rappelons-nous que les atomes s'attirent à grande distance et se repoussent à courte distance. Ceci nous permet de comprendre qu'à basse température, l'énergie cinétique étant faible, les atomes pourront sentir la faible attraction à longue distance. Donc, la pression sera plus petite que ce que prédit la loi des gaz parfaits, ce qui veut dire que³⁴

$$B_2 < 0 \quad ; \quad \text{à basse } T. \quad (5.290)$$

Par contre, à haute température, l'énergie cinétique est très grande et l'effet des forces de répulsion à courte portée devient important car les molécules se rencontrent souvent. Les molécules sentent donc surtout l'effet du volume exclu causé par la répulsion des autres molécules. C'est comme si les molécules se déplaçaient dans un volume effectif plus petit que le volume réel, rencontrant la paroi plus souvent que des molécules de gaz parfait ne le feraient. Ceci crée une pression plus grande que des molécules qui n'interagiraient pas entre elles et pourraient occuper tout le volume disponible. La pression est donc plus élevée que celle prédite par la loi des gaz parfaits, ce qui se traduit par

$$B_2 > 0 \quad ; \quad \text{à haute } T. \quad (5.291)$$

³³. Reif, p.182

³⁴. Une autre façon de voir que la pression à basse température est plus basse pour un gaz réel que pour un gaz parfait est de noter que le gaz réel deviendra éventuellement un liquide. Or un liquide a évidemment une pression beaucoup plus basse qu'un gaz de même densité.

5.5. Refroidissement des gaz : détente libre et étranglement

On en conclut que

$$\frac{\partial B_2}{\partial T} > 0. \quad (5.292)$$

Nous pouvons utiliser ces résultats qualitatifs pour obtenir le signe du coefficient de Joule-Thomson. En effet,

$$p = k_B T n (1 + B_2 n) \quad (5.293)$$

est une équation qu'on peut résoudre approximativement pour la densité en utilisant la loi des gaz parfaits dans le préfacteur du deuxième coefficient du viriel B_2 . On peut comprendre pourquoi cette substitution est valable en considérant l'équation précédente comme un développement de Taylor. On peut alors remplacer n devant B_2 par son expression à l'ordre zéro, soit $p/(k_B T)$. On obtient alors,

$$p \sim k_B T n \left(1 + B_2 \frac{p}{k_B T} \right) \quad (5.294)$$

ou, utilisant $n = N/V$,

$$V = N \left(\frac{k_B T}{p} + B_2 \right) \quad (5.295)$$

Utilisant ce résultat, on exprime μ en fonction de B_2 .

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (5.296)$$

$$= \frac{N}{C_p} \left[T \left(\frac{k_B}{p} + \frac{\partial B_2}{\partial T} \right) - \left(\frac{k_B T}{p} + B_2 \right) \right] \quad (5.297)$$

$$= \frac{N}{C_p} \left[T \frac{\partial B_2}{\partial T} - B_2 \right] \quad (5.298)$$

Notre discussion précédente nous montre que le premier terme de cette expression est positif, alors que le deuxième, B_2 , est négatif à basse température et positif à haute température. Donc,

$$\mu > 0 \text{ à basse température} \quad (5.299)$$

$$\mu < 0 \text{ à haute température} \quad (5.300)$$

Pour pouvoir refroidir un gaz à l'aide de l'effet Joule-Thomson, il faut que μ soit positif, c'est-à-dire que la température tombe lorsqu'on pousse le gaz dans une région de pression plus basse. Ceci se produit donc à basse température. Pour l'azote, la température à laquelle μ change de signe est 625 K, alors que ceci se produit à 34 K pour l'hélium et à 202 K pour l'hydrogène. Il faut donc pré-refroidir l'hélium sous 34 K avant d'utiliser un processus Joule-Thomson pour le refroidir davantage. Ce pré-refroidissement peut être fait à l'aide d'hydrogène, d'azote ou simplement en laissant l'hélium faire du travail mécanique en se détendant dans un piston ou en pompant sur lui. ³⁵.

35. Reif, p.182

5.6 Troisième loi et relations de Maxwell

Les relations de Maxwell combinées à la troisième loi (Principe de Nernst) peuvent nous apprendre des choses intéressantes sur les quantités physiques observables.³⁶ En effet, nous avons déjà prouvé que le fait que l'entropie s'annule à température nulle implique, par la relation

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' \quad (5.301)$$

que la chaleur spécifique à volume constant s'annule à température nulle.

La troisième loi nous dit que l'entropie doit devenir indépendante des paramètres externes lorsque la température s'annule. Ceci implique en particulier que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5.302)$$

de telle sorte qu'utilisant la relation de Maxwell qu'on déduit de l'énergie libre de Gibbs, Éq.(5.122)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.303)$$

ainsi que la définition du coefficient de dilatation thermique que nous venons de donner, Éq.(5.255), on obtient

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha \equiv \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.304)$$

$$= \lim_{T \rightarrow 0} - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5.305)$$

De même, nous avons déjà expliqué que la chaleur spécifique à pression constante diffère de la chaleur spécifique à volume constant parce que à pression constante une partie de la chaleur va en travail. Mais cela n'est le cas que si le coefficient de dilatation thermique est non-nul. Comme celui-ci s'annule à $T = 0$, nous avons

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = \lim_{T \rightarrow 0} C_V. \quad (5.306)$$

Sachant que T et α s'annulent à température nulle alors que la compressibilité est une quantité finie, la loi de Robert Mayer à l'Éq.(5.259) nous redonne évidemment ce résultat.

Remarque 5.34. *La plupart des calculs théoriques sont faits à volume constant, mais pour les applications basse température ceci est donc suffisant pour comparer aux résultats expérimentaux mêmes s'ils sont toujours à pression constante.*

Finalement, l'équation précédente et $C_V \rightarrow 0$ nous donnent aussi

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0 \quad (5.307)$$

36. Reif, p.170

Remarque 5.35. Ces résultats sur les chaleurs spécifiques ne sont pas en contradiction avec nos résultats pour le gaz parfait car, même sans interaction, le gaz parfait classique devient un gaz de fermions ou de bosons, selon le cas, à suffisamment basse température. Pour ces gaz quantiques, la chaleur spécifique s'annule effectivement à suffisamment basse température.

Remarque 5.36. On peut obtenir ces résultats aussi à partir des autres potentiels thermodynamiques.³⁷ Par exemple, soit

$$S(T, V) = \frac{E - F}{T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (5.308)$$

On a que la limite $T \rightarrow 0$ du membre de l'expression du milieu est mal définie. Utilisant la règle de l'Hôpital et la troisième loi, on a que

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}{1} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \right] \quad (5.309)$$

d'où on en déduit que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (5.310)$$

On peut procéder ainsi avec les autres potentiels thermodynamiques, par exemple en notant que $S = \frac{H - G}{T} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$. Notez que le raisonnement que nous venons de faire utilise une forme faible de la troisième loi de la thermodynamique, i.e. seulement que $\lim_{T \rightarrow 0} S$ existe et que $S = -(\partial F / \partial T)_V$ même à $T = 0$.

Remarque 5.37. * De façon générale les relations de Maxwell nous permettent de tirer beaucoup de conséquences de la troisième loi de la thermodynamique.³⁸ En effet, écrivons de façon générale $dF = -SdT - dW = -SdT - \sum_\alpha X_\alpha dx_\alpha$ où comme d'habitude X_α est une force généralisée (e.g. pression) et x_α la quantité extensive correspondante (e.g. volume). La troisième loi de la thermodynamique et les relations de Maxwell impliquent

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_\alpha}\right)_{T=0} = 0 = \left(\frac{\partial X_\alpha}{\partial T}\right)_{x_\alpha} \quad (5.311)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_\alpha}\right)_{T=0} = 0 = -\left(\frac{\partial x_\alpha}{\partial T}\right)_{X_\alpha} \quad (5.312)$$

On reconnaît notre résultat ci-dessus pour le coefficient de dilatation thermique Éq.(5.303) comme un cas particulier de cette dernière relation avec $X_\alpha = p$ et $x_\alpha = V$. Dans la version de la troisième loi où S est complètement indépendante de X_α et x_α à $T = 0$ même les dérivées d'ordre supérieur tel $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_\alpha^2}\right)_{T=0}$ s'annulent, ce qui veut dire par exemple que $\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial x_\alpha}{\partial X_\alpha}\right)_{x_\alpha} = 0$. Lorsque, dans le cas d'une substance magnétique dans un champ externe H fixe,³⁹ $X_\alpha = -H$ et $x_\alpha = M$ par exemple, ceci implique que la dérivée par rapport à la température de la susceptibilité magnétique $\chi = \partial M / \partial H$, soit $\partial^2 M / \partial H \partial T$, s'annule à $T = 0$.⁴⁰

37. Landsberg, Prob. 1.24

38. Balian, Vol.1, p211

39. Par analogie avec ce que nous avons déjà fait, il est possible de considérer différents potentiels thermodynamiques de telle sorte que $-M dH$ apparaisse pour un potentiel, et $H dM$ pour l'autre.

40. Dans les systèmes d'électrons en interaction en une dimension, il y a des singularités à $T = 0$ qui font que l'ordre des dérivées ne peut être échangé, ce qui peut invalider la preuve que nous venons de faire concernant la limite de $\partial \chi / \partial T$ à température nulle. H. Nélisse, C. Bourbonnais, H. Touchette, Y.M. Vilk et A.-M.S. Tremblay, European Journal of Physics B **12**, 351-365 (1999).

5.7 Et le nombre de particules?

Dans ce chapitre, excepté au tout début, nous avons considéré que le nombre de particules était donné et constant. Il est clair que fondamentalement c'est la densité d'un corps macroscopique qui est importante. Si on connaît la densité, l'extensivité nous donne de façon triviale la dépendance des quantités thermodynamiques sur le volume ou le nombre de particules. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes restreints à discuter seulement deux variables thermodynamiques indépendantes. Dans cette section nous allons réintroduire explicitement le nombre de particules. On sait que dans ce cas les considérations habituelles sur l'équilibre thermodynamique nous forcent à introduire la quantité conjuguée à N , soit le potentiel chimique μ . Nous verrons que l'extensivité nous permet d'obtenir une équation, la relation de Gibbs-Duhem, qui nous permet de relier trivialement le potentiel chimique et le nombre de particules aux quantités que nous connaissons déjà. Mais en premier lieu, nous allons revenir sur le problème de l'entropie du gaz parfait et résoudre le «paradoxe de Gibbs» avant de rediscuter des potentiels thermodynamiques.

5.7.1 L'extensivité permet de trouver l'entropie du gaz parfait en tenant compte du nombre de particules et de résoudre le paradoxe de Gibbs

Nous allons supposer que nous connaissons l'entropie par mole s_0 pour un système de référence ayant un volume V_0 et une température T_0 lorsqu'il contient ν_0 moles. Cela nous donnera un point de référence pour exprimer la dépendance en nombre de moles de l'entropie. Il serait possible en principe d'utiliser la troisième loi pour partir de la température nulle et déterminer une valeur absolue de l'entropie. Cependant, il faudrait tenir compte du fait qu'éventuellement, il y a des effets quantiques lorsque $T \rightarrow 0$ même pour un gaz parfait. Il est donc plus commode d'avoir une référence et de tout calculer par rapport à cette référence.

Allons-y. Nous avons trouvé comment obtenir l'entropie à partir de données thermodynamiques. En particulier, pour un gaz parfait, nous avons obtenu le résultat (5.58) qui est reproduit ici

$$S(T, V; \nu) - S(T_0, V_i; \nu) = \nu c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_i}\right) \quad (5.313)$$

L'état de référence, $T_0, V_i; \nu$, doit avoir le même nombre de moles ν que celui de départ puisque nous avons toujours supposé que nous travaillons à nombre de moles fixe. La quantité de référence $S(T_0, V_i; \nu)$ à gauche de cette équation dépend du nombre de moles. Nous préférierions référer l'entropie à un seul état macroscopique ayant une température T_0 , un volume V_0 et un nombre de moles ν_0 donnés. Ce nombre de moles sera en général différent du nombre de moles ν . Pour étudier la dépendance de l'entropie sur le nombre de moles, nous allons utiliser, comme dans le reste de cette section, l'extensivité. L'entropie étant une quantité extensive, il est facile de déduire la dépendance en ν de $S(T_0, V_i; \nu)$ à condition de bien choisir V_i . En effet, ce que l'extensivité veut dire ici est que, à température fixe, si je double à la fois le volume et le nombre de moles, je double l'entropie : en effet l'entropie est une quantité additive et c'est comme si j'avais deux systèmes identiques côte à côte. Dans le cas général donc, si je multiplie le nombre de moles et le volume par le même facteur $\frac{\nu}{\nu_0}$, j'ai que l'entropie augmente du même facteur (Voir Eq.(3.127))

$$S\left(T_0, \frac{\nu}{\nu_0} V_0; \frac{\nu}{\nu_0} \nu_0\right) = \frac{\nu}{\nu_0} S(T_0, V_0; \nu_0) \equiv \nu s_0(T_0, V_0; \nu_0) \quad (5.314)$$

Ce genre de relation s'appelle une loi d'échelle ou, en mathématiques, une relation d'homogénéité. Ici, cette loi implique qu'on connaît maintenant toute la dépendance en ν de l'état de référence si on choisit V_0/ν_0 tel que $V_i = \frac{\nu}{\nu_0} V_0$ dans $S(T_0, V_i; \nu)$. En effet, ce choix permet de réécrire le résultat précédent pour l'entropie, Éq.(5.313), sous la forme

$$S(T, V; \nu) - S(T_0, \nu V_0/\nu_0; \nu) = S(T, V; \nu) - \nu s_0(T_0, V_0; \nu_0) \quad (5.315)$$

$$= \nu c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{\nu} \frac{\nu_0}{V_0}\right). \quad (5.316)$$

On choisit une seule entropie de référence, $s_0(T_0, V_0; \nu_0)$ tel que mentionné au premier paragraphe. On obtient donc pour l'entropie par mole d'un gaz parfait, le résultat

$$s(T, V; \nu) = S(T, V; \nu)/\nu = c_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + cte \quad (5.317)$$

Remarquez que l'entropie par mole ne dépend que de la température et de la densité ν/V (nombre de moles par unité de volume) et pas du volume seul. En d'autres mots, si on change le volume mais en gardant la densité et la température constante, l'entropie par mole est évidemment inchangée.

Remarque 5.38. *Paradoxe de Gibbs.* Si on utilise le résultat du chapitre deux pour $\Omega(E, V)$ pour calculer l'entropie par mole, on obtient

$$S(E, V) = \frac{k_B}{\nu} \ln \Omega(E, V) = \frac{k_B}{\nu} \frac{3N}{2} \ln E + \frac{k_B N}{\nu} \ln V + cte \quad (5.318)$$

$$= \frac{3}{2} R \ln E + R \ln V + cte \quad (5.319)$$

Utilisant ensuite $E = \frac{3}{2} N k_B T$ on peut réécrire

$$S(E, V) = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln N + R \ln V + cte \quad (5.320)$$

Cette formule, avec $c_V = 3R/2$ est différente du résultat précédent Éq.(5.317) et elle est inadéquate puisque l'entropie ne devrait pas changer si je garde la température constante et que je divise le système en deux. Or, dans ce cas, l'expression ci-dessus donne pour l'entropie initiale $\frac{3}{2} \nu R \ln T + \frac{3}{2} \nu R \ln N + \nu R \ln V$ et pour l'entropie du système divisé en deux $2\left(\frac{3}{2} \frac{\nu}{2} R \ln T + \frac{3}{2} \frac{\nu}{2} R \ln \frac{N}{2} + \frac{\nu}{2} R \ln \frac{V}{2}\right)$. Les deux derniers termes, proportionnels à $\ln \frac{N}{2}$ et $\ln \frac{V}{2}$ posent problème. Ils mènent au paradoxe de Gibbs.⁴¹ Il y a paradoxe parce que si on ne fait que diviser en deux un système de particules identiques, il est possible d'aller du système initial aux deux systèmes deux fois plus petits puis revenir au système initial sans qu'il y ait de changement à l'état que nous avons appelé initial. Si l'entropie change dans le passage d'une situation à l'autre, cela veut dire que l'entropie diminue dans un des cas. La solution de ce paradoxe est simple. Nous avons fait une erreur en calculant $\Omega(E, V)$. En effet, deux états qui ne diffèrent que par la permutation de deux particules ne devraient pas être comptés comme des états différents. Fondamentalement, N atomes identiques sont indiscernables. Ceci ressort très clairement de la mécanique quantique sans plus d'artifice. Notre calcul utilisant l'extensivité de l'entropie a donné le bon résultat. Nous verrons plus loin comment obtenir ce résultat à partir d'une approche microscopique.

41. Reif, Sec. 7.3

5.7.2 Même si nous avons surtout travaillé à N constant, l'extensivité nous permet de trouver ce qui se passe lorsque ce n'est pas le cas. Les relations de Gibbs-Duhem sont un exemple

Comme nous le rappelions en introduction, c'est fondamentalement la densité d'un corps homogène qui est importante. L'effet du volume ou du nombre de particules peut facilement se déduire en utilisant l'extensivité de n'importe quel potentiel thermodynamique. Plus spécifiquement, nous allons montrer qu'en utilisant l'extensivité on déduit les relations suivantes

$$E = TS - pV + \mu N \quad (5.321)$$

et

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (5.322)$$

Ces relations, la dernière en particulier, s'appellent relations de Gibbs-Duhem. Intuitivement, si on connaît toutes les variables thermodynamiques dont nous avons parlé jusqu'à maintenant, soit E, T, S, p, V , l'Éq.(5.321) nous dit qu'on connaît aussi le potentiel chimique (on a toujours sous-entendu que N était connu).

Preuve : L'extensivité pour le potentiel de Gibbs, par exemple, nous dit que

$$G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N) \quad (5.323)$$

où λ est un nombre quelconque. En dérivant les deux côtés de cette équation par rapport à λ puis en évaluant à $\lambda = 1$, on trouve

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} G(T, p, \lambda N) = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda G(T, p, N)) \quad (5.324)$$

$$N \frac{\partial}{\partial (N\lambda)} G(T, p, \lambda N) = G(T, p, N) \quad (5.325)$$

$$N\mu(p, T) = G(T, p, N) \quad (5.326)$$

où dans la dernière équation, nous avons utilisé $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ et évalué à $\lambda = 1$.⁴² Sachant que $G = E - TS + pV$, on constate qu'on a prouvé l'Éq.(5.321). Utiliser l'extensivité de n'importe quel potentiel thermodynamique nous mène toujours au même résultat. Finalement, l'Éq.(5.322) se prouve facilement en prenant la différentielle de l'Éq.(5.321)

$$dE = d(TS - pV + \mu N) \quad (5.327)$$

$$= SdT + TdS - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \quad (5.328)$$

puis en remplaçant à gauche dE par $TdS - pdV + \mu dN$.

Remarque 5.39. Remarque sur le zéro d'énergie : Sachant que $G = E - TS + pV$, on voit qu'en général G dépend du choix du zéro d'énergie. Cependant, en posant $G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N)$ ci-dessus, on a supposé que l'énergie est nulle lorsqu'il n'y a pas de particules ($\lambda = 0$) et que l'énergie totale est proportionnelle au nombre de particules. C'est seulement avec ce choix du zéro d'énergie que la relation $E = TS - pV + \mu N$ s'applique. Sinon cette relation paraît étrange puisque le membre de gauche dépend du choix d'énergie mais rien à droite de cette équation n'en dépend.

42. Notez que le fait que G soit extensif impose que $\mu(p, T)$ ne dépende pas de N .

Les relations de Gibbs Duhem ont plusieurs conséquences. Par exemple,

$$H = E + pV = TS + \mu N \quad (5.329)$$

ainsi que d'autres relations qu'on peut trivialement déduire de l'Éq.(5.321) et de la définition des potentiels thermodynamiques. Les deux relations qui sont souvent utilisées en pratique sont

$$G = \mu N \quad (5.330)$$

que nous avons prouvé ci-dessus, et finalement, pour la quantité qu'on appelle le «grand potentiel»,

$$J = -pV \quad (5.331)$$

qui est une conséquence triviale de la définition $J = E - TS - \mu N$ et de la relation de Gibbs-Duhem, Éq.(5.321). Le grand potentiel est très utile pour les calculs dans l'ensemble grand canonique.

Terminons en démontrant quelques applications de la version Éq.(5.322) de la relation de Gibbs-Duhem. On peut entre autres dériver des relations de type Maxwell. Par exemple, on a que

$$\frac{S}{V}dT + \frac{N}{V}d\mu = dp. \quad (5.332)$$

Comme p est une fonction d'état, alors l'égalité des dérivées croisées avec les définitions $s = S/V$ et $n = N/V$ implique que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\mu. \quad (5.333)$$

En pratique, une des applications fréquentes de la relation de Gibbs-Duhem vient du fait que lorsqu'on utilise l'ensemble grand-canonique, où μ , T et V apparaissent naturellement, il est plus facile d'utiliser la relation suivante pour la compressibilité

$$\kappa_T = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (5.334)$$

Preuve :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \quad (5.335)$$

$$= -\frac{N}{V} \left(\frac{\partial (V/N)}{\partial p}\right)_{T,N} \quad (5.336)$$

$$= -n \left(\frac{\partial (1/n)}{\partial p}\right)_{T,V} \quad (5.337)$$

$$= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T,V} \quad (5.338)$$

$$= \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (5.339)$$

C'est à la dernière ligne qu'est entré en jeu la relation de Gibbs-Duhem Éq.(5.332) d'où on a déduit qu'à T constant, $dp = n d\mu$.⁴³ Pour prouver la relation recherchée, Éq.(5.334), il faut

43. Voir «Measuring Entropy and Short-Range Correlations in the Two-Dimensional Hubbard Model» équations (2) et (3) pour une utilisation de la relation $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ Éq.(5.322) dans une expérience d'atomes froids. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.031025>

5. Applications de la thermodynamique

aussi utiliser qu'une variation de la densité n peut être faite de façon équivalente à N ou à V fixe. (Comme la pression est une variable intensive, elle ne dépend que de la densité, $p(T, n)$ et pas de N et V séparément.)

5.7.3 Potentiels thermodynamiques *ad nauseam*

Dans le cas plus général où le nombre de particules peut varier, on constate, en partant de la relation fondamentale Éq.(5.8), que les potentiels thermodynamiques obéissent aux relations suivantes :

$$dE = T dS - p dV + \mu dN \quad (5.340)$$

$$dH = T dS + V dp + \mu dN \quad (5.341)$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad (5.342)$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (5.343)$$

Il suffit de rajouter N à la liste des variables naturelles pour chacun des potentiels thermodynamiques. En d'autres mots, on a $E(S, V, N)$, $H(S, p, N)$, $F(T, V, N)$, $G(T, p, N)$. On peut aussi évidemment définir quatre autres potentiels thermodynamiques en faisant une transformation de Legendre qui permet d'utiliser μ plutôt que N comme variables naturelle.

$$dE' = d(E - \mu N) = T dS - p dV - N d\mu \quad (5.344)$$

$$dH' = d(H - \mu N) = T dS + V dp - N d\mu \quad (5.345)$$

$$dJ = d(F - \mu N) = -S dT - p dV - N d\mu \quad (5.346)$$

$$dG' = d(G - \mu N) = -S dT + V dp - N d\mu \quad (5.347)$$

En pratique, le «grand potentiel» $J(T, V, \mu) = F - \mu N$ ci-dessus joue un rôle très important parce qu'il apparaît naturellement dans l'ensemble grand-canonique que nous verrons ci-dessous. Cet ensemble est le plus commode pour faire des calculs dans le cas quantique en particulier. La notation A ou Ω est plus fréquente pour ce potentiel, mais clairement nous ne voulons pas utiliser Ω sous peine de confusion totale. Remarquez que selon la relation de Gibbs-Duhem Éq.(5.321), nous avons $J = -pV$. Les autres potentiels thermodynamiques, $E'(S, V, \mu)$, $H'(S, p, \mu)$, $G'(T, p, \mu)$ jouent un rôle moins important et on ne les rencontre à peu près jamais en pratique.

Remarque 5.40. Le «truc» pour retenir le signe entrant dans les relations de Maxwell ne fonctionne plus avec N et μ . Cependant on peut généraliser si on veut.

Remarque 5.41. Notez que dans les relations de Maxwell impliquant N et μ , il demeure vrai que la dérivée doit être par rapport à une variable appartenant à l'autre paire de variables conjuguées, gardant l'autre variable de la paire (N, μ) constante.

5.8 Résultats importants du chapitre

Notre équation fondamentale de départ s'écrit donc sous la forme,

$$dS(E, V) = \frac{1}{T(E, V)} [dE + p(E, V) dV] \quad (5.348)$$

Cette équation est valable pour une substance homogène dont le nombre de particules est fixe.

- L'entropie étant une fonction concave et monotone croissante de ses arguments, on peut inverser les relations

$$\frac{1}{T(E, V)} = \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \right)_V \quad (5.349)$$

$$\frac{p(E, V)}{T(E, V)} = \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \right)_E \quad (5.350)$$

et utiliser, disons T et p comme variable indépendante.

- En fait, de façon très générale il n'y a que deux variables thermodynamiques indépendantes parmi les cinq variables suivantes : S, E, p, V, T . N'importe quelle paire de variable peut être choisie comme variable indépendante. Les autres sont alors déterminées. Ainsi, on peut écrire, si p et T sont indépendantes,

$$T dS(p, T) = dE(p, T) + p dV(p, T) \quad (5.351)$$

ou si V et T sont indépendantes

$$T dS(V, T) = dE(V, T) + p(V, T) dV \quad (5.352)$$

Les différentielles ci-dessus s'interprètent ainsi. Par exemple, si on décide que V et T sont les variables indépendantes, alors

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad (5.353)$$

- Les fonctions de deux variables obéissent, entre autres, aux deux relations suivantes :

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial B}{\partial A} \right)_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C \quad (5.354)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C} \right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A} \right)_B = -1 \quad (5.355)$$

- Pour un gaz parfait, utilisant l'égalité des dérivées croisées de l'entropie prise comme fonction de T et V , on trouve

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (5.356)$$

5. Applications de la thermodynamique

- On a aussi que les chaleurs spécifiques obéissent à

$$c_p = c_v + R \quad (5.357)$$

- Procédant par intégration, on trouve pour l'entropie une forme qui n'est pas sujette au paradoxe de Gibbs

$$s(T, V; \nu) = S(T, V; \nu) / \nu = c_v \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + cte \quad (5.358)$$

- Ce dernier résultat nous permet, par exemple, d'exprimer T en fonction de S et V et d'en déduire la façon dont T varie en fonction de V lorsque S est tenu constant, c'est-à-dire dans un processus adiabatique. On trouve

$$T V^{\gamma-1} = \text{cst} \quad (5.359)$$

où

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (5.360)$$

Utilisant l'équation d'état, la relation (5.359) donne pour un processus adiabatique,

$$p V^{\gamma} = \text{cst} \quad (5.361)$$

- On peut exprimer l'énergie interne en fonction de n'importe quelle paire de variables. Par exemple, on sait déjà qu'on peut obtenir $E(T, V)$ ou $E(T, p)$ etc. Cependant, si on connaît E en fonction de S et V , alors il est très facile d'obtenir les deux autres variables macroscopiques qui nous manquent (parmi les cinq), soit T et p , simplement en prenant deux dérivées, comme l'illustrent les équations

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T \quad (5.362)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -p \quad (5.363)$$

L'énergie interne est un potentiel thermodynamique. Tous les potentiels thermodynamiques ont cette propriété : Si on les connaît en fonction des deux variables «naturelles», alors les variables thermodynamiques manquantes sont obtenues par différentiation.

- Les potentiels thermodynamiques importants, obtenus par transformée de Legendre l'un de l'autre, sont l'énergie interne

$$dE = T dS - p dV + \mu dN \quad (5.364)$$

l'enthalpie $H = E + pV$

$$dH = T dS + V dp + \mu dN \quad (5.365)$$

l'énergie libre de Helmholtz $F = E - TS$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad (5.366)$$

l'énergie libre de Gibbs $G = E - TS + pV$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (5.367)$$

- Il y a un autre potentiel thermodynamique très important que nous utiliserons plus tard dans le cours, soit le grand potentiel $J = E - TS - \mu N$

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (5.368)$$

- Les potentiels thermodynamiques ont des propriétés de convexité qui dérivent de celles de l'entropie. Parmi ce qu'on peut déduire de ces propriétés de convexité, notons la positivité des capacités calorifiques ainsi que celle des compressibilités.
- L'égalité des dérivées croisées de chacun des potentiels thermodynamiques donne les relations de Maxwell.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5.369)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (5.370)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.371)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.372)$$

- Pour obtenir toute l'information thermodynamique sur une substance homogène, on peut mesurer $F(T, V) = E(T, V) - TS(T, V)$ de la façon suivante. D'abord on déduit $S(T, V)$ par intégration, puis $E(T, V)$ aussi par intégration. Pour faire ces intégrations, il suffit de connaître l'équation d'état $p(T, V)$ pour toute température et tout volume, ainsi que $C_V(T, V_0)$ pour toute température mais un seul volume. En effet, si on connaît $C_V(T, V_0)$ pour toute température mais un seul volume, on peut l'obtenir pour tous les volumes en utilisant une relation de Maxwell ainsi que l'équation d'état.
- *Pour établir des relations thermodynamiques, la formule de changement de variables des jacobiens, soit

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)} \quad (5.373)$$

est utile.

- On prouve en particulier la relation de Robert-Mayer

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (5.374)$$

- Les relations de Maxwell peuvent être utiles pour obtenir des conséquences additionnelles de la troisième loi, en particulier une conséquence du fait que l'entropie est indépendante des variables extérieures

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha \equiv \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.375)$$

5. Applications de la thermodynamique

$$= \lim_{T \rightarrow 0} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5.376)$$

— De ce résultat et de la relation entre C_p et C_V on obtient aussi,

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (5.377)$$

La dernière égalité avait été obtenue auparavant du fait que l'entropie n'est pas infinie à $T = 0$.

— On peut utiliser les mesures expérimentales de la chaleur spécifique et de l'équation d'état pour prédire le résultat de diverses expériences sur les gaz réels. Dans le cas de la détente libre par exemple, l'énergie est conservée si le système est isolé thermiquement, donc on peut prédire si la température augmentera ou diminuera en calculant

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = \frac{1}{C_V} \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right) \quad (5.378)$$

En pratique, il est plus commode de refroidir un gaz réel en le forçant à passer par un tuyau obstrué par un filtre. Dans ce processus la pression est élevée d'un côté et basse de l'autre côté du filtre. Si le tuyau est isolé, l'enthalpie est conservée et on peut prédire le changement de température en calculant le coefficient de Joule-Thomson μ

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (5.379)$$

- Pour un gaz parfait, ni la détente libre ni le processus d'étranglement Joule-Thomson ne produisent de changement de température. Dans un gaz réel, le développement du viriel nous permet de prédire que ce n'est qu'à basse température que l'étranglement produira un refroidissement plutôt qu'un échauffement du gaz.
- Le travail de ce chapitre a été fait à N fixe. L'extensivité nous permet facilement de déduire ce qui se passe si N varie à densité constante. De façon un peu plus profonde, l'extensivité nous permet de déduire les relations

$$E = TS - pV + \mu N \quad (5.380)$$

et

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (5.381)$$

La première relation s'écrit aussi fréquemment sous la forme $G = \mu N$. La dernière est celle qu'on appelle le plus souvent relation de Gibbs-Duhem. Ces relations permettent d'obtenir les résultats suivants, qui sont fréquemment utilisés. D'abord pour le grand potentiel J , obtenu par une transformée de Legendre sur l'énergie libre de Helmholtz $dJ = d(E - TS - \mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu$, on a

$$J = -pV \quad (5.382)$$

et finalement, pour la compressibilité isotherme, on prouve que

$$\kappa_T = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (5.383)$$

Ces résultats sont souvent employés lorsque les calculs sont faits dans l'ensemble grand-canonique (à venir à la prochaine session).

5.9 Problèmes

Problème 5.1 : Loi de Stefan-Boltzmann et considérations thermodynamiques

La loi de Stefan-Boltzmann

$$\frac{E}{V} = a T^4 \quad (5.384)$$

où

$$a = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} \quad (5.385)$$

peut s'obtenir à partir de considérations purement thermodynamiques (tel que fait originalement par Boltzmann)^a en partant seulement du fait que la pression de radiation est donnée par

$$p = u(T)/3 \quad (5.386)$$

et du fait que la *densité* d'énergie interne du photon, u ne dépend que de la température, comme c'est le cas pour le gaz parfait.

$$E = V u(T) \quad (5.387)$$

Voici quelques indices pour vous aider à retrouver ce résultat. Sachant que

$$T dS = dE + p dV \quad (5.388)$$

exprimez l'entropie dS en fonction de dT et dV . Les coefficients de ces deux différentielles vous donneront $(\partial S / \partial T)_V$ et $(\partial S / \partial V)_T$. En utilisant l'égalité des dérivées croisées $(\partial^2 S / \partial T \partial V) = (\partial^2 S / \partial V \partial T)$ on peut obtenir une équation différentielle pour l'énergie interne qui peut ensuite être intégrée. Ceci ne donne cependant pas la valeur de la constante de Stefan-Boltzmann mais seulement $u \propto T^4$.

^a. Reif, Prob. 9.10

P. Mathieu, Université Laval

Problème 5.2 : Bande élastique^a

La tension dans une bande élastique à l'équilibre est donnée par

$$t = AT \left(\frac{x}{l_0} - \frac{l_0^2}{x^2} \right) \quad (5.389)$$

où t est la tension, x la longueur de l'élastique, l_0 sa longueur lorsque la tension est nulle, A est une constante et T est la température absolue.

Lorsque $x = l_0$ la capacité calorifique $C_x(x, T)$ est une constante K . La relation fondamentale

5. Applications de la thermodynamique

pour ce système est

$$dE = T dS + t dx \quad (5.390)$$

A En utilisant x et T comme variables indépendantes et en généralisant le raisonnement fait pour prouver que $(\partial E / \partial V)_T = 0$ dans le cas d'un gaz parfait, montrez que $(\frac{\partial E}{\partial x})_T = 0$, $(\frac{\partial C_x(x, T)}{\partial x})_T = 0$ et trouvez par intégration les valeurs de

$$C_x(x, T) \quad ; \quad E(x, T) \quad ; \quad S(x, T) \quad (5.391)$$

en fonction de x , T , de K et des valeurs de E et S (inconnues) à $T = T_0$.

B On étire *adiabatiquement* la bande élastique de $x = l_0$ à $x = 1.5l_0$. Quelle est sa température finale si sa température initiale était T_0 ?

a. Q1083

Problème 5.3 : Pression atmosphérique ^a

Considérez l'atmosphère de la terre comme un gaz parfait de poids moléculaire μ (en grammes par mole) en présence d'un champ gravitationnel uniforme. Soit g l'accélération due à la gravité.

A Si z dénote la hauteur au-dessus du niveau de la mer, montrez en utilisant l'équilibre des forces que le changement de pression avec la hauteur est donné par

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz \quad (5.392)$$

où T est la température absolue à la hauteur z .

B Si la décroissance de pression en (a) est due à l'expansion adiabatique, montrez que

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \quad (5.393)$$

C À partir de (a) et (b) calculez dT/dz en degrés par kilomètre. Vous pouvez supposer que l'atmosphère est composée principalement d'azote N_2 pour lequel $\gamma = 1.4$. Votre réponse pour dT/dz vous semble-t-elle raisonnable ?

D Pour une atmosphère isotherme à température T , exprimez la pression p à la hauteur z en fonction de la pression p_0 au niveau de la mer.

E Si au niveau de la mer la pression et la température sont données par p_0 et T_0 , respectivement, et qu'on peut négliger les échanges de chaleur (atmosphère adiabatique) comme dans (b), trouvez encore une fois la pression p en fonction de la hauteur z . (*Note historique : Déjà Pascal en 1648 avait compris intuitivement que la pression devait diminuer avec la hauteur. C'est ce qui motiva son expérience du Puy-de-Dôme*)

a. Reif, Prob. 5.7

Problème 5.4 : Vitesse du son^a

La vitesse des ondes sonores longitudinales de faible amplitude dans un gaz parfait est donnée par l'expression

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad (5.394)$$

où p est la pression ambiante et ρ est la masse par unité de volume du gaz. Obtenez une expression pour

- A** La vitesse du son dans un gaz pour lequel les compressions et raréfactions sont isothermes.
- B** La vitesse du son dans un gaz pour lequel les compressions et raréfactions sont adiabatiques. *Note historique :^b Il y avait depuis longtemps un désaccord entre calcul et mesure pour la vitesse du son. C'est en 1802 que Laplace charge Biot de vérifier si cela ne venait pas de l'hypothèse que la compression de l'air dans une onde sonore était isotherme.*
- C** Trouvez un argument physique expliquant pourquoi il est préférable de supposer que la compression dans une onde sonore est adiabatique plutôt qu'isotherme.

a. Q 1020

b. Maury, p.69

Problème 5.5 : Thermodynamique d'un paramagnétique^a

Dans un système paramagnétique, le champ magnétique H et l'aimantation M jouent un rôle analogue à celui que jouent la pression et le volume dans le cas d'un gaz parfait.

L'équation d'état (analogue de $pV = Nk_B T$) est

$$M = CH/T \quad (5.395)$$

où C est la constante de Curie. L'énergie interne est donnée par

$$E = -MH \quad (5.396)$$

alors que le travail dans un processus quasi-statique est obtenu de

$$dW = M dH \quad (5.397)$$

À partir de ces résultats, trouvez

- A** Une expression pour la chaleur absorbée dQ en fonction des variables thermodynamiques M et H , i.e.

$$dQ = ? dM + ? dH \quad (5.398)$$

- B** Écrivez une expression pour la différentielle de l'entropie du système.

$$dS = ? dM + ? dH \quad (5.399)$$

5. Applications de la thermodynamique

C Quelle est la capacité calorifique à champ magnétique constant pour ce système paramagnétique, en fonction de l'aimantation et de la température?

D Quelle est l'entropie $S(M, H)$? (Réponse, $S = S_0 - \frac{M^2}{2C}$)

E Quelle est $S(H, T)$?

F Quelle est $S(M, T)$?

G Lors d'une désaimantation adiabatique, (un nom mal choisi), on diminue le champ magnétique appliqué sur une substance paramagnétique, sans échanger de chaleur. Dans un tel processus, est-ce que la substance se refroidit ou se réchauffe? Expliquez qualitativement le résultat. Y a-t-il des applications possibles des sels paramagnétiques en cryogénie?

H Dans le processus de désaimantation adiabatique décrit ci-dessus, on a que $dT < 0$ en même temps que $dE > 0$. En vous servant du fait que dE vient d'un changement de T et de H en même temps, montrez que $dT < 0$ en même temps que $dE > 0$ ne contredit pas le fait que la chaleur spécifique à champ magnétique fixe doit être positive.

a. Q 1078

Problème 5.6 : Compresseur défectueux? ^a

Un compresseur conçu pour comprimer de l'air doit soudain être utilisé pour comprimer de l'hélium afin d'aider à monter une nouvelle expérience. On se rend compte que le compresseur surchauffe. Pourtant, avant la compression, la température et la pression sont les mêmes, que ce soit pour l'air ou pour l'hélium. Le moteur et toutes les pièces semblent fonctionner normalement. Pouvez-vous expliquer la surchauffe? Écrivez explicitement l'équation qui vous permet d'étayer votre argumentation.

a. Q 1014

Problème 5.7 : Compressibilités ^a

Utilisez la technique des jacobiens pour démontrer que la compressibilité isotherme

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.400)$$

est reliée à la compressibilité adiabatique

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (5.401)$$

par la formule

$$\kappa_S = \frac{c_V}{c_p} \kappa_T \quad (5.402)$$

Il suffit de remarquer que $-V\kappa_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}$ puis de passer des variables indépendantes p, S , aux variables indépendantes V, T , ce qui fera déjà apparaître $\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} = \frac{C_V}{T}$. Finalement, on fait le changement de variables pour $\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,S)}$ afin d'avoir p et T comme variables indépendantes.

a. LL69

Problème 5.8 : L'équation de van der Waals ^a

Note historique : Van der Waals ^b termina sa thèse à l'âge de trente six ans à l'Université de Leiden. L'année suivante, Maxwell déclara que cette thèse incite à apprendre le Hollandais, et Boltzmann compara son auteur à Newton. Dans cette thèse, Van der Waals propose une équation d'état pour les gaz réels. Ce travail lui valu le prix Nobel en 1910.

Vous pourrez trouver beaucoup d'informations utiles sur l'équation de Van der Waals dans Reif. Cette équation prend la forme

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5.403)$$

où v est le volume par mole (volume spécifique) alors que a et b sont des constantes. Vous trouverez une explications physique des constantes a et b dans votre livre.

A Expliquez qualitativement avec des concepts probabilistes, pourquoi le terme qui tient compte de l'attraction entre molécules est proportionnel à $1/v^2$.

B Supposons que le gaz subisse une expansion isotherme le faisant passer de v_1 à v_2 . Calculez le changement d'énergie libre de Helmholtz de même que le changement d'énergie interne dans ce processus.

C Montrez que le coefficient Joule-Thomson pour un gaz de Van der Waals est donné par

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\left(\frac{2a}{v} - \frac{3ab}{v^2} - bp\right)}{c_p \left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)} \quad (5.404)$$

D Dessinez qualitativement la courbe dans un diagramme (p, v) qui sépare les régions $\mu > 0$ des régions $\mu < 0$. C'est la courbe d'inversion. L'expansion d'un gaz de Van der Waals dans une région de plus basse pression mènera à un refroidissement seulement dans la région $\mu > 0$.

a. Q 1086, L1.15

b. Maury, p.154

Problème 5.9 : Chaleur spécifique à pression constante ^a

5. Applications de la thermodynamique

On vous donne l'énergie libre de Gibbs d'un système particulier

$$G(p, T) = RT \ln \left[\frac{ap}{(RT)^{5/2}} \right] \quad (5.405)$$

Dans cette expression, a est une constante et les autres symboles ont leur signification habituelle. Calculez la chaleur spécifique à pression constante.

a. Q1090

Problème 5.10 : Liquides parfaits ^a

A En partant de $dE = TdS - pdV$ et en utilisant V et T comme variables indépendantes, puis en utilisant une relation de Maxwell, montrez que

$$p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.406)$$

B La loi de Joule pour les fluides parfaits dit que $(\partial E / \partial V)_T = 0$. Montrez que ceci ainsi que le résultat obtenu en (a) implique l'existence d'une fonction du volume $f(V)$ telle que

$$pf(V) = T \quad (5.407)$$

a. L1.9

Problème 5.11 : Entropie de mélange ^a

Un contenant isolé thermiquement contient deux parties chacune de volume $V/2$ séparées par une partition isolée thermiquement. Chaque côté contient un gaz parfait monoatomique ayant la même chaleur spécifique molaire c_V qu'on peut prendre indépendante de la température et du volume. À gauche on trouve ν_1 moles à la température T_1 et à la pression p_1 , alors qu'à droite on trouve ν_2 moles à la température T_2 et à la pression p_2 . On enlève la partition et on permet aux gaz d'atteindre l'équilibre.

A Trouvez la pression finale.

B Montrez que le changement d'entropie ΔS si les gaz sont différents est donné par

$$\Delta S = S' - S = \nu_1 R \left[\ln \left(2 \left(\frac{T}{T_1} \right)^{3/2} \right) \right] + \nu_2 R \left[\ln \left(2 \left(\frac{T}{T_2} \right)^{3/2} \right) \right] \quad (5.408)$$

C Trouvez le changement d'entropie ΔS si les gaz sont identiques au départ. Dans quel cas s'attend-on à ce qu'il n'y ait pas de changement d'entropie?

D La différence entre les résultats obtenus en (b) et en (c) est une quantité indépendante de la température et du volume qu'on appelle entropie de mélange. Obtenez cette quantité et montrez

qu'on retrouve bien le résultat obtenu en classe $\nu R \ln 4$ lorsque $\nu_1 = \nu_2$. Trouvez cette entropie de mélange à partir d'un argument purement combinatoire.

a. Reif, Prob. 7.4

Problème 5.12 : Le paradoxe du chauffage des vieilles maisons ^a

Une vieille maison pleine de trous est à la même température que l'extérieur, soit 0°C cette journée là. Après trois heures de chauffage, on réussit à remonter sa température à 22°C . Une bonne approximation pour l'entropie de l'air est

$$S(E, V, \nu) = \frac{\nu}{2} \left[\sigma + 5R \ln \left(\frac{E}{\nu} \right) + 2R \ln \left(\frac{V}{\nu} \right) \right] \quad (5.409)$$

où R est la constante des gaz parfaits, σ est une constante, ν est le nombre de moles et V et E sont respectivement le volume et l'énergie.

A À partir de l'expression ci-dessus, trouvez $E(T, V, \nu)$ et $p(T, V, \nu)$ puis calculez le rapport entre la densité d'énergie E/V avant et après le chauffage. Il faut se souvenir que comme la maison est pleine de trous, la pression dans la maison est la même qu'à l'extérieur. On suppose que le baromètre des stations météorologiques ne change pas cette journée là.

B Si la réponse de a) vous paraît paradoxale, expliquez la.

a. Q1074

Problème 5.13 : Enthalpie et entropie du gaz parfait

Soit l'entropie d'un gaz parfait classique monoatomique

$$S(E, V) = N k_B \left\{ \ln \left[\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (5.410)$$

où σ_0 est une constante qu'il n'est pas nécessaire de spécifier ici mais qui du point de vue des unités donne $\sigma_0 = (\text{nergie})^{3/2} (\text{volume})^1$.

A Trouvez son énergie $E(S, V)$.

B À l'aide d'une transformation de Legendre appliquée sur $E(S, V)$, trouvez l'enthalpie $H(S, p)$. La procédure est la suivante. D'abord à l'aide de

$$p = - \left(\frac{\partial E(S, V)}{\partial V} \right)_S \quad (5.411)$$

trouvez une expression pour $V(S, p)$, puis substituez dans l'expression

$$H(S, p) = E(S, V(S, p)) + p V(S, p) \quad (5.412)$$

5. Applications de la thermodynamique

pour trouver l'enthalpie

$$H(S, p) = \frac{5}{2} \left(\frac{2}{3} \right)^{3/5} N (p \sigma_0)^{2/5} e^{\frac{2}{5} \frac{S}{N k_B}} \quad (5.413)$$

C Vérifiez le résultat précédent en calculant

$$T(S, p) = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right)_p \quad (5.414)$$

$$V(S, p) = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right)_S \quad (5.415)$$

et en vérifiant que

$$p V(S, p) = N k_B T(S, p) \quad (5.416)$$

Problème 5.14 : Irréversibilité, chaleur et entropie dans un processus Joule-Thomson

Soit

$$H(S, p) = \frac{5}{2} \left(\frac{2}{3} \right)^{3/5} N (p \sigma_0)^{2/5} e^{\frac{2}{5} \frac{S}{N k_B}} \quad (5.417)$$

l'enthalpie d'un gaz parfait.

A Calculez le changement d'entropie par mole dans un processus Joule-Thomson où la pression chute de p_1 à p_2 .

B Le changement d'entropie précédent est-il positif ou négatif et pourquoi peut-il y avoir un changement d'entropie alors qu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur?

Problème 5.15 : Trouver l'entropie à partir de l'énergie (exemple des gaz parfaits quantiques)

Supposons qu'on travaille à volume constant. La thermodynamique nous donne,

$$dE = T dS + \mu dN \quad (5.418)$$

Supposons qu'on connaisse $E(T, \mu)$. On a pas toute l'information thermodynamique puisque les variables naturelles sont $E(S, N)$. Il est difficile normalement de trouver S en intégrant des dérivées de E parce qu'il manque des constantes d'intégration. La troisième loi de la thermodynamique vient à notre rescousse.

A En utilisant la troisième loi, montrez que

$$S(T, N) = \int_0^T \left(\frac{\partial E}{\partial T'} \right)_N \frac{dT'}{T'} \quad (5.419)$$

où l'intégrale est faite à N constant.

B Montrez aussi que

$$S(T, \mu) = \int_0^T \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T'} \right)_\mu - \mu \left(\frac{\partial N}{\partial T'} \right)_\mu \right] \frac{dT'}{T'} \quad (5.420)$$

où cette fois-ci l'intégrale se fait à μ constant.

C Les deux résultats précédents suggèrent que $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_N \neq \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\mu$. Est-ce surprenant? Montrez qu'il faut connaître $\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu$ pour connaître la relation entre ces deux dérivées.

Nous allons appliquer ces résultats au calcul de l'entropie des gaz parfaits quantiques. Supposons qu'on connaisse l'énergie des gaz parfaits quantiques en fonction de T et de μ .

$$E(T, \mu) = (2s + 1) \sum_k \varepsilon_k f_k \quad (5.421)$$

où le $2s + 1$ vient de la dégénérescence associée au spin, ε_k est l'énergie pour un vecteur d'onde k et la fonction de distribution f_k est donnée par

$$f_k = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1} \quad (5.422)$$

où le signe $+$ est pour les fermions et $-$ pour les bosons. Le potentiel chimique est relié au nombre de particules N par la relation

$$N = (2s + 1) \sum_k f_k. \quad (5.423)$$

D En utilisant le résultat de (b), ainsi que $\beta(\varepsilon_k - \mu) = \ln[(1 \mp f_k)/f_k]$, montrez que

$$S(T, \mu) = -(2s + 1) k_B \sum_k [f_k \ln f_k \pm (1 \mp f_k) \ln(1 \mp f_k)] \quad (5.424)$$

E En utilisant les manipulations habituelles avec les potentiels thermodynamiques, montrez que $\mu = \left(\frac{\partial(E-TS)}{\partial N} \right)_T$ puis utilisez les formules ci-dessus pour $E(T, \mu)$ et $S(T, \mu)$ pour démontrer que le μ apparaissant dans f_k est bien le même que celui défini par $\left(\frac{\partial(E-TS)}{\partial N} \right)_T$.

Problème 5.16 : Cohérence thermodynamique pour les gaz parfaits quantiques d'électrons libres (potentiels de Massieu)

A Trouvez un potentiel thermodynamique M tel que, à volume fixe,

$$dM = -E d\left(\frac{1}{T}\right) + N d\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (5.425)$$

Ce potentiel est un exemple de potentiel de Massieu.

5. Applications de la thermodynamique

B Montrez que

$$\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial E}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = - \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{(\beta \mu), V} \quad (5.426)$$

C Soit l'expression pour l'énergie des gaz d'électrons libres parfaits quantiques.

$$E(T, \mu) = (2s + 1) \sum_k \varepsilon_k f_k \quad (5.427)$$

où le $2s + 1$ vient de la dégénérescence associée au spin, ε_k est l'énergie pour un vecteur d'onde k et la fonction de distribution f_k est donnée par

$$f_k = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1} \quad (5.428)$$

où le signe $+$ est pour les fermions et $-$ pour les bosons. Et soit l'expression pour N le nombre de particules,

$$N = (2s + 1) \sum_k f_k. \quad (5.429)$$

Montrez que la relation b) est satisfaite.

Problème 5.17 : Relation de Gibbs-Duhem pour un système binaire et addition des compressibilités

Soit un système formé de deux types de particules séparément conservées, par exemple les électrons et les ions dans un solide. Il y a alors un potentiel chimique pour chaque type de particules. Donc

$$dE = T dS + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 - p dV. \quad (5.430)$$

A Soit $N = N_1 + N_2$ et $n = N_1 - N_2$. Montrez que la relation précédente peut s'écrire

$$dE = T dS + \mu_t dN + \mu_d dn - p dV \quad (5.431)$$

en donnant les valeurs appropriées pour μ_t et μ_d .

B En utilisant l'extensivité du potentiel de Gibbs, $\lambda G(T, p, N_1, N_2) = G(T, p, \lambda N_1, \lambda N_2)$, montrez que

$$E - TS + pV = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \quad (5.432)$$

C Déduisez la relation de Gibbs-Duhem généralisée

$$V dp = S dT + N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 \quad (5.433)$$

D Exprimez l'inverse de la compressibilité totale $-V(\partial p / \partial V)_{T, N_1, N_2}$ en fonction de

$$(\partial \mu_1 / \partial n_1)_{T, n_2}, (\partial \mu_1 / \partial n_2)_{T, n_1}, (\partial \mu_2 / \partial n_2)_{T, n_1} \text{ et } (\partial \mu_2 / \partial n_1)_{T, n_2}$$

en utilisant le fait que $\mu_i(T, N_1, N_2, V)$ ne dépend en fait que des densités car c'est une variable intensive : $\mu_i(T, n_1, n_2)$ où $n_1 = N_1/V$, $n_2 = N_2/V$.

E Définissez le potentiel thermodynamique $p - \mu_1 n_1 - \mu_2 n_2$ pour dériver une relation de Maxwell permettant de simplifier le résultat en (d), puis réécrivez-le sous la forme

$$\frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} = \frac{1}{\kappa_{T,1}} + \frac{2}{\kappa_{T,12}} + \frac{1}{\kappa_{T,2}} \quad (5.434)$$

où les compressibilités partielles pour chacun des sous-systèmes sont définies par

$$\kappa_{T,1} = \frac{1}{n_1^2} \left(\frac{\partial n_1}{\partial \mu_1} \right)_{T, n_2} ; \kappa_{T,2} = \frac{1}{n_2^2} \left(\frac{\partial n_2}{\partial \mu_2} \right)_{T, n_1} \quad (5.435)$$

alors que la compressibilité «croisée» a une définition que vous déduirez.

Problème 5.18 : Enthalpie d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait, nous savons déjà que $dE = C_V dT$. Montrez que nous avons aussi $dH = C_p dT$ et que $H(T, p) = H(T, V)$ ne dépend que de la température T .

Problème 5.19 : Compressibilité d'un gaz de fermions

Pour un gaz de fermions à température nulle, on a que

$$N = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 ; E = V \frac{\hbar^2}{m} \frac{k_F^5}{10\pi^2} \quad (5.436)$$

où le vecteur d'onde de Fermi k_F est relié au potentiel chimique par

$$\mu = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (5.437)$$

Calculez la compressibilité $-V^{-1} (\partial V / \partial p)_{T, N}$ et montrez qu'elle est égale à $n^{-2} (\partial n / \partial \mu)_{T, V}$. Vous obtiendrez pour la compressibilité,

$$\frac{m}{\hbar^2 n^{5/3}} \left(\frac{3}{\pi^4} \right)^{1/3} \quad (5.438)$$

Problème 5.20 : Compressibilité d'un gaz sur réseau

Pour une relation de dispersion quelconque, correspondant à une densité d'états $D(\epsilon)$, on a pour la densité à température nulle

$$N = V \int_{-\infty}^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon \quad (5.439)$$

5. Applications de la thermodynamique

Soit $n = N/V$, alors

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V} = D(\mu) \quad (5.440)$$

ce qui veut dire que la compressibilité devrait être donnée par

$$\frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{D(\mu)}{n^2} \quad (5.441)$$

Sachant que l'énergie s'obtient de

$$E = V \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5.442)$$

vérifiez que la compressibilité obtenue de l'Éq.(5.441) corespond bien à celle obtenue de la pression (souvenez-vous qu'à température nulle, dériver à température constante est la même chose que de dériver à entropie constante)

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -\int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon - V \mu D(\mu) \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}. \quad (5.443)$$

Pour ce faire, procédez comme suit. Démontrez d'abord que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{n^2}{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{S,N} = \frac{-n^2}{N D(\mu)} \quad (5.444)$$

et utilisez ce résultat dans l'expression pour la pression, pour prouver que

$$p = -\int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + n\mu = e + \mu n \quad (= \text{Gibbs-Duhem}) \quad (5.445)$$

$$-V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{n^2}{D(\mu)}. \quad (5.446)$$

Ce dernier résultat est facilement relié à celui obtenu auparavant à l'équation Eq.(5.441),

$$\frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}. \quad (5.447)$$

Notez que partout nous avons supposé que la densité d'états est indépendante du volume. Ce n'est pas le cas sur un réseau où un changement de la distance entre les atomes change la densité d'états. La contribution à la compressibilité calculée ci-dessus ne vient que d'une des contributions à la pression. Elle vient de changements de volume faits en rajoutant des sites au réseau à N fixe ou en changeant N à nombre de sites fixe, gardant, dans un cas comme dans l'autre, le pas du réseau fixe. ^a

a. Ce problème est inspiré d'une question posée par le Pr. Nozières lors de sa visite à Sherbrooke à l'automne 2002. Comment la divergence de la compressibilité du gaz d'électrons à la transition de Mott influence-t-elle la vitesse du son (elle-même reliée à la compressibilité) mesurée dans les expériences du groupe du professeur M. Poirier sur les conducteurs organiques bi-dimensionnels? La vitesse du son est mesurée à nombre d'électrons et d'ion fixe alors que $(\partial\mu_1/\partial n_1)$ (problème précédent) fait varier la concentration relative du nombre d'électrons par rapport au nombre d'ions. Cependant, lorsqu'il y a une symétrie brisée, c'est-à-dire dans un solide, la vitesse du son est reliée aux modules d'élasticité qui sont indépendants de la compressibilité lorsqu'on fait intervenir la possibilité de diffusion des lacunes (P.C. Martin., O. Parodi, P.S. Pershan, Phys. Rev. A **6**, 2401 (1972)). Lorsqu'on ne tient pas compte de la diffusion des lacunes on a la relation $V \partial^2 F / \partial V^2 = (C_{11} + 2C_{12})/3$, page 290, Marder. Ici nous avons montré que la compressibilité est reliée à $(\partial n / \partial \mu)_{T,V}$ seulement si on ne fait pas varier le pas du réseau, c'est-à-dire si on suppose la densité d'états indépendante du pas du réseau.

Problème 5.21 :

Utilisez la relation de Robert-Mayer Eq. (5.259), qui est valable en général, et $PV = \nu RT$ pour retrouver le résultat que nous avons dérivé pour le gaz parfait, soit $C_p = C_V + \nu R$.

5. Applications de la thermodynamique

CHAPITRE 6

MÉTHODES DE CALCUL : ENSEMBLES CANONIQUE ET GRAND CANONIQUE

Ce que nous avons appris sur la thermodynamique nous sera utile dans tout ce qui suit. Il y a cependant un aspect important que nous avons laissé de côté, celui des transitions de phase. Nous n'y avons fait allusion que brièvement en considérant les propriétés de concavité de l'entropie. Nous y reviendrons plus en détail à la session suivante.

Dans les deux chapitres qui suivent, nous laissons de côté temporairement les aspects purement thermodynamiques pour revenir à la question des calculs microscopiques de quantités thermodynamiques. En fait, nous savons déjà que dans l'ensemble microcanonique, une connaissance des niveaux d'énergie microscopiques d'un système macroscopique permet d'obtenir l'entropie à l'aide de la formule de Boltzmann

$$S(E, V) = k_B \ln \Omega(E, V). \quad (6.1)$$

De là, il est possible d'obtenir pression et température par de simples dérivées $T^{-1} = (\partial S / \partial E)_V$ et $p/T = (\partial S / \partial V)_E$. Donc, un calcul de $\Omega(E, V)$ suffit pour calculer toutes les quantités thermodynamiques à partir de notre connaissance du modèle microscopique. En fait, nous pouvons calculer plus que les quantités thermodynamiques puisque le postulat des probabilités a priori égales nous permet de calculer même les probabilités pour les fluctuations et pas seulement les quantités thermodynamiques.

Dans le présent chapitre, nous allons considérer un système en contact avec un réservoir de chaleur plutôt qu'un ensemble microcanonique. Nous appellerons l'ensemble correspondant à un contact avec un réservoir de chaleur l'*ensemble canonique*. Pour cet ensemble, la distribution de probabilité est donnée par le facteur de Boltzmann et le calcul des quantités thermodynamiques se fait grâce à la fonction de partition Z qu'on relie à l'énergie libre de Helmholtz par la formule

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V). \quad (6.2)$$

L'analogie avec le calcul dans l'ensemble microcanonique est claire. Comme c'est le cas pour l'ensemble microcanonique, nous pourrions calculer non seulement les quantités thermodynamiques, mais aussi les fluctuations. Cette approche à la mécanique statistique à l'aide de l'ensemble canonique a été développée particulièrement par Gibbs. Elle constitue une des façons les plus commodes de faire la mécanique statistique.

Le présent chapitre est plutôt un chapitre méthodologique. Nous y verrons qu'en pratique, il est beaucoup plus facile de calculer des quantités dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble microcanonique. Nous comprendrons que même si les fluctuations sont différentes dans l'ensemble canonique et dans l'ensemble microcanonique, les quantités thermodynamiques sont identiques.

À la fin de ce chapitre, vous connaîtrez la fonction de partition et saurez calculer des quantités thermodynamiques avec elle. Vous pourrez expliquer la différence entre les ensembles canonique et microcanonique ainsi que la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Vous commencerez à pouvoir utiliser la fonction de partition pour résoudre des problèmes simples. C'est au chapitre suivant que nous commencerons les applications plus détaillées de la méthodologie développée dans le présent chapitre.

6.1 Ensembles représentatifs de diverses situations physiques

Comme d'habitude, avant de calculer des probabilités en physique statistique, nous devons utiliser toute la connaissance que nous avons sur le système étudié, puis trouver un ensemble nous permettant de faire des prédictions statistiques au sujet des quantités que nous ne pouvons pas prédire avec précision. Dans cette section, nous ferons le contraste entre trois situations physiques différentes et les ensembles correspondants, l'ensemble microcanonique, l'ensemble canonique et l'ensemble grand canonique. Nous utiliserons l'ensemble canonique pour calculer la distribution de probabilité pour quelques situations physiques simples.

6.1.1 Dans l'ensemble microcanonique l'énergie est constante ¹

Dans l'ensemble microcanonique, nous considérons un seul système isolé du monde extérieur et nous supposons son énergie totale connue à une précision donnée. D'autres quantités mécaniques sont aussi spécifiées tel le volume et le nombre de particules, mais pour simplifier la discussion et faire la connexion plus directement avec ce que nous avons fait en thermodynamique, nous ne tiendrons compte que du volume.

Toutes les probabilités sont ensuite calculées à partir du postulat de probabilités à priori égales, postulat qui constitue notre hypothèse statistique de base. Ainsi, la probabilité que le système soit dans un état microscopique donné r d'énergie E_r et de volume V est donnée par

$$P(E_r, V) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V)} & ; \quad E < E_r < E + \delta E \\ 0 & ; \quad \text{autrement} \end{cases} \quad (6.3)$$

où

$$\Omega(E, V) = \sum_r \theta(E + \delta E - E_r) \theta(E_r - E) \quad (6.4)$$

est le nombre total d'états microscopiques accessibles dans l'intervalle d'énergie $E < E_r < E + \delta E$. Les fonctions θ de Heaviside expriment cette restriction.

1. Reif, Sec. 6.1

6.1.2 L'ensemble canonique décrit un système en contact avec un réservoir de chaleur. Dans ce cas, la température plutôt que l'énergie est une variable plus naturelle²

Une tasse de café dans une pièce est un exemple de système en contact avec un réservoir de chaleur. Nous avons déjà considéré le cas des systèmes en contact avec un réservoir de chaleur au chapitre trois. Nous revenons sur cet exemple. Nous savons le traiter *sans faire d'hypothèse statistique additionnelle*. En effet, nous pouvons considérer le système d'intérêt A plus le réservoir de chaleur A' comme un seul grand système d'énergie $E^{(0)}$ qui lui est microcanonique. Nous savons déjà depuis belle lurette comment calculer la probabilité dans ce cas. Supposons que nous désirions connaître la probabilité que le système A soit dans un intervalle d'énergie E

$$P(E) = \frac{\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)}{\sum_{E''} \Omega(E'')\Omega'(E^{(0)} - E'')} \quad (6.5)$$

Ici, le volume de A et de A' sont tous les deux fixes. Pour simplifier la discussion, nous n'écrivons pas le volume explicitement, mais il est important de garder ce fait à l'esprit.

La distribution de probabilité sera piquée autour du maximum. On fait donc le développement de la distribution de probabilité autour de ce maximum en écrivant d'abord

$$\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E) = \Omega(E) \exp[\ln \Omega'(E^{(0)} - E)] \quad (6.6)$$

Remarque 6.1. Comme d'habitude, nous passons aux logarithmes parce que $\Omega'(E^{(0)} - E) \sim (E^{(0)} - E)^{f'}$ où f' est le nombre de degrés de liberté. Cette dépendance de Ω sur $(E^{(0)} - E)$ veut dire qu'un développement en puissance de $E/E^{(0)}$ est essentiellement impossible puisque le paramètre de développement est $f'E/E^{(0)} \gg 1$. Par contre, un développement de $\ln \Omega'(E^{(0)} - E)$ en puissances de E est possible car le paramètre de développement est alors $E/E^{(0)} \ll 1$.

Contrairement au cas considéré précédemment au chapitre 3 pour l'équilibre thermique de deux systèmes macroscopiques, nous n'allons pas faire de suppositions sur $\Omega(E)$. En effet, les fluctuations de E dans le système en contact avec le réservoir de chaleur pourraient en principe être grandes, par exemple dans la limite où ce système en contact n'a que quelques degrés de liberté. Par contre, dans l'hypothèse où le réservoir de chaleur est énorme, nous avons que $E^{(0)} \gg E$ et nous pouvons faire le développement limité suivant pour le réservoir

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E) \sim \ln \Omega'(E^{(0)}) - \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial E^{(0)}} E + \mathcal{O}\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial (E^{(0)})^2} E^2\right) \quad (6.7)$$

Comme $\ln \Omega'(E^{(0)})$ est extensif, c'est à dire proportionnel au nombre de degrés de liberté f' , la correction est d'ordre

$$\frac{\frac{\partial^2 \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial (E^{(0)})^2} E^2}{\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial E^{(0)}} E} \sim \frac{\frac{f'}{f'^2} f^2}{\frac{f'}{f'} f} \sim \frac{f}{f'} \ll 1 \quad (6.8)$$

Ceci permet de ne garder que le terme d'ordre zéro et le terme du premier ordre dans le développement de $\ln \Omega'(E^{(0)} - E)$:

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E) \simeq \ln \Omega'(E^{(0)}) - \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial E^{(0)}} E. \quad (6.9)$$

2. Reif, Sec. 6.2

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

Normalement, la température s'évalue en prenant la dérivée de $\ln \Omega'(E^{(0)} - E)$ à la valeur de \tilde{E} correspondant au maximum de la distribution de probabilité combinée. Ici cependant, comme $E^{(0)} \gg E$ la dérivée évaluée à $E^{(0)}$ et celle évaluée à $E^{(0)} - \tilde{E}$ sont identiques à une précision arbitrairement grande (lorsque le volume du réservoir tend vers l'infini). Il est donc loisible d'écrire

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial E^{(0)}} \quad (6.10)$$

La distribution de probabilité devient alors

$$P(E) = \frac{\Omega(E) \Omega'(E^{(0)}) \exp(-\beta E)}{\sum_{\tilde{E}} \Omega(\tilde{E}) \Omega'(E^{(0)}) \exp(-\beta \tilde{E})} \quad (6.11)$$

$$P(E) = \frac{\Omega(E) \exp(-\beta E)}{\sum_{\tilde{E}} \Omega(\tilde{E}) \exp(-\beta \tilde{E})} \quad (6.12)$$

C'est la *distribution canonique*. Il est important de remarquer que la seule information dont nous ayons besoin sur le réservoir est sa température !

Se souvenant de notre point de départ dans l'ensemble microcanonique, on constate que dans l'ensemble canonique chacun des états microscopiques individuels ayant la même énergie E a la même probabilité d'occupation. C'est pourquoi la probabilité d'avoir une énergie E donnée est proportionnelle au nombre d'états $\Omega(E)$ ayant cette énergie. La probabilité qu'un seul état microscopique donné, r , soit occupé est donc,

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_{\tilde{E}} \Omega(\tilde{E}) \exp(-\beta \tilde{E})}. \quad (6.13)$$

Pour obtenir le résultat sous une forme plus simple, on remarque qu'au dénominateur on peut réarranger la somme pour qu'elle soit sur tous les états microscopiques sans restriction sur leur énergie puisque $\Omega(\tilde{E})$ est le nombre d'états microscopiques ayant une énergie \tilde{E} . Sous sa forme la plus simple, la distribution canonique s'écrit donc

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \equiv \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \quad (6.14)$$

où la constante de normalisation Z , appelée fonction de partition, jouera un rôle important dans ce qui suit.

Définition 6.1. La fonction de partition Z , de l'allemand *Zustandssumme*, « somme sur les états » est définie par

$$Z(T, V) \equiv \sum_r \exp(-\beta E_r). \quad (6.15)$$

La moyenne d'une quantité observable quelconque se calcule comme d'habitude avec la formule,

$$\bar{y} = \sum_r P_r y_r = \sum_r y_r \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \quad (6.16)$$

6.1.3 Exemples de calculs de probabilité dans l'ensemble canonique qui sont beaucoup plus simples que dans l'ensemble microcanonique³

Les résultats de la section précédente nous disent que la connaissance des niveaux d'énergie microscopiques à volume constant suffit pour nous permettre d'obtenir la distribution de probabilité et donc toutes les valeurs moyennes que nous désirons calculer dans l'ensemble canonique. Nous sommes donc prêts à faire des calculs. Il y a cependant quelques résultats généraux qui aident à faire des calculs et à interpréter les réponses. Avant d'élaborer ce formalisme général, nous étudierons trois exemples simples qui seront développés plus en détails au chapitre sept.

Paramagnétisme : Le moment magnétique induit par un champ magnétique appliqué sur des spins qui n'interagissent pas entre eux

Nous avons souvent discuté l'exemple d'atomes de spins 1/2 dans un champ magnétique. Le moment magnétique de chaque atome peut prendre les valeurs $\pm\mu$. *Comme les interactions entre les spins sont négligées, on peut considérer chaque spin comme un seul système en contact avec le reste du système qui joue maintenant le rôle de réservoir de chaleur.* Notre système n'a donc que deux états microscopiques possibles. Nous appellerons l'état où le moment magnétique pointe dans la direction du champ magnétique l'état (+). L'énergie correspondante est $\epsilon_+ = -\mu_0 H$. Dans l'autre état, (−) l'énergie est $\epsilon_- = +\mu_0 H$. En d'autres mots, le moment magnétique μ peut prendre les valeurs $\pm\mu_0$. Dans l'ensemble canonique, la probabilité pour chacun des deux états est donc donnée par la formule générale Éq.(6.12)

$$P_{\pm} = \frac{e^{-\beta(\mp\mu_0 H)}}{e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H}}. \quad (6.17)$$

Le moment magnétique moyen correspondant est

$$\langle\mu\rangle = \bar{\mu} = \mu_0 P_+ - \mu_0 P_- = \mu_0 \frac{e^{\beta\mu_0 H} - e^{-\beta\mu_0 H}}{e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H}} = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right). \quad (6.18)$$

Dans la limite des faibles champs magnétiques ou des hautes températures nous pouvons faire l'approximation $\tanh(x) \sim x$ et retrouver la loi de Curie pour la susceptibilité

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial (N\bar{\mu})}{\partial H}\right)_T = \frac{N\mu_0^2}{k_B T}. \quad (6.19)$$

Tous ces résultats ont déjà été trouvés dans le problème (3.2) du chapitre trois où l'ensemble microcanonique est utilisé! En fait nous prouverons plus loin de façon tout à fait générale que les valeurs moyennes de quantités thermodynamiques sont indépendantes de l'ensemble utilisé.

Terminons par un calcul des fluctuations du moment magnétique,

$$\langle\mu^2\rangle - \langle\mu\rangle^2 = \left(\frac{\mu_0^2 e^{\beta\mu_0 H} + \mu_0^2 e^{-\beta\mu_0 H}}{e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H}} - \mu_0^2 \tanh^2\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right)\right) \quad (6.20)$$

$$= \mu_0^2 \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right)} = \mu_0^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right) \quad (6.21)$$

3. Reif, Sec. 6.3

Distribution des vitesses de Maxwell pour les molécules d'un gaz parfait

Considérons une seule molécule d'un gaz parfait. Elle est en contact avec un réservoir de chaleur formé des autres molécules du gaz. Dans la limite classique, l'énergie d'une particule est donnée par

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (6.22)$$

ce qui nous permet d'écrire immédiatement pour la densité de probabilité qu'une particule soit située n'importe où dans le récipient mais qu'elle ait une quantité de mouvement comprise entre p et $p+dp$

$$P(p) d^3p = \frac{\exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right)}{\int \frac{d^3r d^3p}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right)} \frac{d^3p}{h^3} \int d^3r \quad (6.23)$$

$$= \frac{\exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right)}{\int d^3p \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right)} d^3p. \quad (6.24)$$

Pour écrire cette formule, nous nous sommes rappelés que le nombre d'états microscopiques pour une seule particule est donné, en physique classique, par $d^3p d^3r/h^3$ et nous avons utilisé la règle du OU pour combiner les probabilités. Le résultat ci-dessus pour $P(p) d^3p$ est la distribution des vitesses de Maxwell que nous étudierons en beaucoup de détails au chapitre sept lorsque nous traiterons de la théorie cinétique.

Pression en fonction de la hauteur pour une atmosphère isotherme

Rajoutons maintenant au problème du gaz parfait un champ gravitationnel. Si nous nous demandons quelle sera la densité en fonction de la hauteur, nous devrions retrouver l'expression obtenue au problème (5.3) pour l'atmosphère isotherme. L'énergie pour une molécule est maintenant

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz \quad (6.25)$$

La probabilité de se trouver à une hauteur z donnée se trouve à partir de cette expression et d'une généralisation simple de la section précédente. Il faut cette fois intégrer sur toutes les quantités de mouvement puisqu'on ne spécifie pas la valeur de la vitesse (nous avons affaire à la loi de composition OU pour les probabilités). Il faut aussi intégrer dans le plan x, y . Il ne reste donc que

$$P(z) dz = \frac{\int d^3p \exp\left(-\beta \left(\frac{mv^2}{2} + mgz\right)\right)}{\int d^3r \int d^3p \exp\left(-\beta \left(\frac{mv^2}{2} + mgz\right)\right)} dz \int dx dy \quad (6.26)$$

$$\propto \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz \quad (6.27)$$

qui correspond bien à ce que nous avons trouvé en problème pour la densité dans une atmosphère isotherme.

6.1.4 L'ensemble grand canonique décrit un système en contact avec un réservoir de chaleur *et* de particules

Cet ensemble est particulièrement utile pour les calculs de physique statistique quantique, mais il y a des exemples classiques aussi très intéressants. Sa dérivation suit la démarche prise pour l'ensemble canonique. Lorsque j'ai un système en contact avec un réservoir de chaleur et de particules, la probabilité d'avoir une énergie E et un nombre de particules N est donné par

$$P(E, N) = \frac{\Omega(E, N) \Omega'(E^{(0)} - E, N^{(0)} - N)}{\sum_{E'', \tilde{N}} \Omega(E'', N'') \Omega'(E^{(0)} - E'', N^{(0)} - N'')}. \quad (6.28)$$

En utilisant le fait qu'on a un réservoir, on peut développer

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E, N^{(0)} - N) \sim \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial E^{(0)}} \right)_{N^{(0)}} E - \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial N^{(0)}} \right)_{E^{(0)}} N \quad (6.29)$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur pour les mêmes raisons que pour l'ensemble canonique. Sachant que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial E^{(0)}} \right)_{N^{(0)}} = \frac{1}{k_B T} \quad (6.30)$$

et que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial N^{(0)}} \right)_{E^{(0)}} = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (6.31)$$

nous arrivons, comme auparavant, au résultat

$$P(E, N) = \frac{\Omega(E, N) e^{-\beta(E - \mu N)}}{\sum_{E'', N''} \Omega(E'', N'') e^{-\beta(E'' - \mu N'')}}. \quad (6.32)$$

Comme tous les états microscopiques ayant la même énergie et le même nombre de particules sont équiprobables, nous avons que pour un état microscopique r donné,

$$P(E_r, N_r) = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\sum_{E'', N''} e^{-\beta(E'' - \mu N'')}}. \quad (6.33)$$

Ceci est la probabilité de distribution grand canonique.

Par analogie au cas canonique, on définit la grande fonction de partition par

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{E_r, N_r} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}.$$

Pour trouver la relation entre la grande fonction de partition et la fonction de partition grand canonique, il suffit de réécrire la somme sur les états microscopiques r d'énergies E_r en regroupant tous les états microscopiques r' ayant le même nombre de particules et des énergies $E_{r'}(N)$, puis de sommer sur tous les nombres de particules possibles

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{E_r, N_r} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_N \sum_{E_{r'}(N)} e^{-\beta(E_{r'}(N) - \mu N)} \quad (6.34)$$

$$= \sum_{N, E_r'} e^{-\beta E_r'(N)} e^{\beta \mu N} = \sum_N Z(T, N) e^{\beta \mu N}. \quad (6.35)$$

La dépendance en volume de l'énergie des états microscopiques n'a pas été explicitée pour simplifier l'écriture, mais elle devrait être gardée à l'esprit.

6.2 Calculs dans les ensembles canoniques et grand-canonique et connexion avec la thermodynamique

Vous n'avez sans doute pas été surpris d'apprendre en introduction que dans l'ensemble canonique, le potentiel thermodynamique qui se calcule le plus naturellement est l'énergie libre de Helmholtz. En effet, cette énergie libre est fonction de T et V qui sont aussi les variables naturelles de l'ensemble canonique. C'est ce que nous allons démontrer ici. Auparavant, nous faisons une digression mathématique sur les calculs de valeurs moyennes dans l'ensemble canonique.

6.2.1 Calculs de valeurs moyennes dans l'ensemble canonique : la fonction de partition⁴

Dans le chapitre un sur la théorie des probabilités, nous avons souvent utilisé le «truc de la dérivée» pour calculer des valeurs moyennes. Par exemple, la condition de normalisation de la distribution binomiale

$$(pe^a + q)^N = \sum_{n=0}^N C_n^N (e^a p)^n q^{N-n} \quad (6.36)$$

nous a permis de calculer la valeur moyenne de n en prenant une dérivée par rapport à p . De même pour la gaussienne, l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) = \sqrt{2\pi}\sigma \quad (6.37)$$

nous a permis de calculer valeur moyenne et écart quadratique.

Le même genre de truc fonctionne pour la distribution canonique. La constante de normalisation pour la distribution canonique est donnée par la fonction de partition

$$Z \equiv \sum_r \exp(-\beta E_r). \quad (6.38)$$

À partir de la fonction de partition, on peut calculer plusieurs valeurs moyennes. Par exemple, l'énergie moyenne s'obtient de

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (6.39)$$

4. Reif, Sec. 6.5

Preuve :

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (6.40)$$

$$= \frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} = \bar{E} \quad (6.41)$$

C.Q.E.D.

De même, les fluctuations s'obtiennent de

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (6.42)$$

Preuve :

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \quad (6.43)$$

$$= -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (6.44)$$

$$= -\bar{E}^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\sum_r E_r \exp(-\beta E_r) \right] \quad (6.45)$$

$$= -\bar{E}^2 + \sum_r E_r^2 \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \quad (6.46)$$

$$= \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (6.47)$$

C.Q.E.D.

Remarque 6.2. *Cumulants : On peut voir $\ln Z(\beta)$ comme la fonction génératrice des cumulants de la variable conjuguée à β , soit l'énergie. L'exemple précédent nous montre que la dérivée seconde nous donne le deuxième cumulant, quantité qui est identique à la variance.

La pression peut se calculer à partir de

$$\bar{p} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (6.48)$$

Preuve :

$$\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \quad (6.49)$$

$$= \frac{1}{\beta Z} \sum_r \frac{\partial}{\partial V} \exp(-\beta E_r) \quad (6.50)$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \exp(-\beta E_r) \quad (6.51)$$

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

$$= -\frac{\overline{\partial E}}{\partial V} = p \quad (6.52)$$

C.Q.F.D.

Il est évident qu'une force généralisée quelconque s'obtient de

$$\overline{X} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial x} \right)_{T,N} \quad (6.53)$$

On peut aussi obtenir le potentiel chimique de la façon suivante :

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial N} \exp(-\beta E_r) = -\overline{\mu} \quad (6.54)$$

Remarque 6.3. La dérivée de l'énergie moyenne par rapport à V n'est pas la même chose que la valeur moyenne de la dérivée de l'énergie par rapport à V , i.e. $\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \neq \overline{\frac{\partial E}{\partial V}}$. Les dérivées partielles par rapport à V dont on parle sont prises à température constante. On peut donc facilement déduire de la thermodynamique $dE = T dS - p dV$ que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p. \quad (6.55)$$

Or, nous avons d'après l'expression pour la pression dans l'ensemble canonique (6.52) que $\overline{\partial E / \partial V} = -p$ alors que selon la thermodynamique, $(\partial \overline{E} / \partial V)_T = T (\partial S / \partial V)_T - p$. Il n'y a pas de contradiction. Lorsque nous définissions $p = -\partial \overline{E} / \partial V$ au chapitre deux, la dérivée était prise à entropie constante. La physique statistique dans l'ensemble canonique donne le même résultat que la thermodynamique lorsque la dérivée est prise à température constante. En effet,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T &= -\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta p)_V = -\beta \left(\frac{\partial p}{\partial \beta} \right)_V - p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \end{aligned} \quad (6.56)$$

ce qui correspond bien au résultat trouvé ci-dessus par la thermodynamique Éq.(6.55) puisque $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$ est une relation de Maxwell.

Remarque 6.4. Dans l'exemple précédent, lorsqu'on prend la dérivée à entropie constante, comme dans l'ensemble microcanonique, la distribution de probabilité n'est pas influencée par le changement de volume, alors $\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \right)_S$. Par contre, lorsque la dérivée est prise à température constante, la distribution de probabilité est influencée par le changement de volume. Il faut en tenir compte. Donc, $\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \right)_S = p$, mais ce n'est pas vrai si la dérivée est prise à température constante.

6.2.2 Calculs de valeurs moyennes dans l'ensemble grand canonique : la grande fonction de partition

Dans le cas de l'ensemble canonique ci-dessus, la variable N était implicitement tenue constante. Procédant de façon analogue au cas canonique, on trouve pour le nombre moyen de particules

$$\bar{N} = \sum_r N_r P_r = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_\beta \quad (6.57)$$

qui se démontre facilement puisque

$$\bar{N} = \sum_r N_r P_r = \frac{1}{\Xi} \sum_r N_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\partial \mu} \right)_\beta \quad (6.58)$$

$$= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\partial \mu} \right)_\beta = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_\beta. \quad (6.59)$$

N et μ sont conjuguées.

L'énergie des états microscopiques dépend implicitement du volume. Ainsi, par analogie avec le cas canonique vu à l'Éq.(6.52), on a

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \mu}. \quad (6.60)$$

Dans l'expression pour la pression dans l'ensemble canonique, c'est la température et le nombre de particules qui est tenu constant, ici c'est la température et le potentiel chimique qui le sont.

Remarque 6.5. Pour comprendre intuitivement le résultat précédent, écrivons explicitement tous les termes. On trouve,

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} = \frac{-\beta}{\beta} \frac{1}{\Xi} \sum_r \left(\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) - \mu \left(\frac{\partial N_r}{\partial V} \right) \right) e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}. \quad (6.61)$$

Nous avons utilisé le fait que l'énergie d'un état microscopique ne dépend ni de la température, ni du potentiel chimique. Pourquoi devons-nous soustraire le terme proportionnel au potentiel chimique? Intuitivement, c'est que la pression ne vient que des particules à l'intérieur du volume, pas de l'échange de particules. Pour voir cela explicitement, notons que chaque état microscopique dépend du volume et du nombre de particules. Donc, on a que

$$dE_r = \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{N_r} dV + \left(\frac{\partial E_r}{\partial N_r} \right)_V dN_r. \quad (6.62)$$

De là, on déduit, suivant nos méthodes habituelles que

$$\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) = \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{N_r} + \left(\frac{\partial E_r}{\partial N_r} \right)_V \left(\frac{\partial N_r}{\partial V} \right). \quad (6.63)$$

Substituant dans l'expression pour la pression ci-dessus, on trouve que

$$\bar{p} = - \sum_r \left(\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{N_r} + \left(\frac{\partial E_r}{\partial N_r} \right)_V \left(\frac{\partial N_r}{\partial V} \right) - \mu \left(\frac{\partial N_r}{\partial V} \right) \right) \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\Xi}. \quad (6.64)$$

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

Regardons chacun des termes un après l'autre en commençant par le terme du milieu. On sait que les états microscopiques qui vont contribuer à la somme auront des énergies autour de l'état le plus probable et un nombre de particules aussi autour de la valeur la plus probable. On peut donc, avec une excellente approximation, poser l'égalité suivante $\left(\frac{\partial E_r}{\partial N_r}\right)_V = \mu$. Les deux derniers termes s'annulent donc et il nous reste

$$\bar{p} = - \sum_r \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{N_r} \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\Xi}, \quad (6.65)$$

ce qui correspond bien à notre intuition physique : la pression vient des contributions à nombre de particule fixe.

On peut facilement obtenir la moyenne $\overline{E - \mu N}$. En effet,

$$\overline{E - \mu N} = \sum_r (E_r - \mu N_r) P_r = \frac{1}{\Xi} \sum_r (E_r - \mu N_r) e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad (6.66)$$

$$= -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\partial \beta} \right)_\mu \quad (6.67)$$

$$= - \left(\frac{\partial \ln \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\partial \beta} \right)_\mu = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_\mu. \quad (6.68)$$

6.2.3 La fonction de partition pour N systèmes indépendants est le produit des fonctions de partition. On revoit l'extensivité.

Voici maintenant une propriété fondamentale de la fonction de partition qui permet de considérablement simplifier les calculs en pratique.⁵

Si un système est composé de sous-systèmes indépendants, alors la fonction de partition du système combiné est le produit des fonctions de partition de chacun des sous-systèmes.

Preuve : La preuve est simple. Soit le système numéro 1 dont les énergies sont E_r et le système numéro 2 dont les énergies sont E_s . Si les deux systèmes n'interagissent pas, alors l'énergie totale du système combiné est $E_{rs} = E_r + E_s$ et la fonction de partition correspondante est

$$Z = \sum_{r,s} \exp(-\beta E_{rs}) = \sum_{r,s} \exp(-\beta(E_r + E_s)) \quad (6.69)$$

$$= \sum_{r,s} \exp(-\beta E_r) \exp(-\beta E_s) = \sum_r \exp(-\beta E_r) \sum_s \exp(-\beta E_s) = Z_1 Z_2 \quad (6.70)$$

La preuve se généralise simplement à un nombre arbitraire de sous-systèmes indépendants. C.Q.E.D.

5. Reif, p.217

Un exemple d'application immédiat est celui du système de spins 1/2. Plutôt que de considérer un seul spin en contact avec un réservoir de chaleur, on prend un ensemble de N spins indépendants en contact avec un réservoir de chaleur. On a alors

$$Z_{tot} = (Z_1)^N \quad (6.71)$$

où Z_1 est la fonction de partition pour un seul spin. Contrairement à l'ensemble microcanonique où il était difficile de tenir compte de la contrainte sur l'énergie totale lorsqu'on avait N spins, ici dans l'ensemble canonique la généralisation pour N spins est triviale. On voit entre autres que $\ln Z_{tot}$ est une quantité extensive (proportionnelle à N). Tout comme l'extensivité de $\ln \Omega$ l'a amené à jouer un rôle fondamental dans l'ensemble microcanonique, (celui de S/k_B) l'extensivité de $\ln Z$ suggère que cette quantité statistique jouera aussi un rôle fondamental, ce que nous démontrons dans la section suivante.

La preuve ci-dessus s'applique évidemment à la grande fonction de partition. Si on a N_S sous-systèmes indépendants (à ne pas confondre avec le nombre de particules) alors,

$$\Xi_{tot} = (\Xi_1)^{N_S}. \quad (6.72)$$

Exemple 6.1

Pour voir un exemple d'application de ce résultat, calculons les fluctuations d'énergie pour un système de N spins 1/2 indépendants soumis à un champ magnétique mais en contact avec un réservoir de chaleur. La fonction de partition pour un seul spin est donnée par

$$Z_1 = e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H} \quad (6.73)$$

Nous en déduisons que pour N spins,

$$\ln Z = N \ln Z_1 = N \ln(e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}) \quad (6.74)$$

Utilisant les résultats que nous venons d'obtenir, l'énergie moyenne est donnée par

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = N \left[-\mu H \frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} \right] \quad (6.75)$$

$$= -N\mu H \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = -N\bar{\mu} H = N\bar{\epsilon} \quad (6.76)$$

où $\bar{\mu}$ est le moment magnétique moyen que nous avons calculé à l'équation (6.18) et $\bar{\epsilon}$ est l'énergie moyenne pour un seul spin. Les fluctuations sont calculées tout aussi simplement. De façon tout à fait générale, nous obtenons

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = N \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2} = N(\overline{\epsilon^2} - \bar{\epsilon}^2) \quad (6.77)$$

où le dernier terme de droite représente les fluctuations d'énergie d'un seul spin. Remarquez qu'on retrouve notre résultat général que la variance pour une variable aléatoire qui est la somme de N variables aléatoires statistiquement indépendantes ayant des distributions de probabilité identiques P est simplement donnée par N fois la variance de cette distribution P . Les fluctuations d'énergie pour un des sous-systèmes peuvent être obtenues du calcul de la section précédente pour les fluctuations du moment magnétique

$$(\overline{\epsilon^2} - \bar{\epsilon}^2) = (\langle \mu^2 \rangle - \langle \mu \rangle^2) H^2 \quad (6.78)$$

ou encore, directement à partir de la fonction de partition,

$$(\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2) = \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2} = \mu H \frac{\partial}{\partial \beta} \tanh(\beta \mu H) \quad (6.79)$$

$$= (\mu H)^2 \operatorname{sech}^2(\beta \mu H) \quad (6.80)$$

ce qui correspond bien à ce que nous aurions obtenu de l'Éq.(6.20).

Une conséquence générale qui ressort clairement de l'exemple précédent est que pour N sous-systèmes indépendants

$$\frac{\overline{E^2} - \bar{E}^2}{\bar{E}^2} = \frac{N \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2}}{\left(N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)^2} = \frac{1}{N} \frac{\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2}{\bar{\varepsilon}^2} \quad (6.81)$$

Encore une fois, on retrouve le résultat général que les fluctuations *relatives* d'un système formé de N sous-systèmes indépendants sont réduites. Attardez-vous à la dépendance en taille (N) de la grandeur relative des fluctuations. Notez aussi que dans l'ensemble canonique l'énergie totale fluctue, contrairement au cas de l'ensemble microcanonique. Dans l'ensemble microcanonique, on trouve précisément le même résultat pour $(\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2)/\bar{\varepsilon}^2$ mais, par contre l'énergie totale, ne fluctue pas. En d'autres mots, du point de vue d'un spin particulier, ou d'un sous-ensemble suffisamment petit, les ensembles canonique et microcanonique sont identiques, bien que les fluctuations des quantités globales soient différentes. Nous revenons là-dessus ci-dessous.

6.2.4 La connexion entre la fonction de partition et la thermodynamique est donnée par $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$ ⁶

Nous pouvons relier le logarithme de la fonction de partition à un potentiel thermodynamique en remarquant que la somme

$$Z(T, V) = \sum_r \exp(-\beta E_r) = \sum_E \Omega(E, V) \exp(-\beta E) \quad (6.82)$$

peut être approximée de la façon habituelle à l'aide de l'approximation du col.⁷ En effet, $\ln \Omega$ est une quantité extensive, tout comme l'énergie. Ceci veut dire que l'argument de l'exponentielle dans l'expression suivante

$$Z(T, V) = \sum_E \exp(\ln \Omega(E, V) - \beta E) \quad (6.83)$$

est extensif et que le maximum de l'argument de la somme sera très prononcé. Développant autour du maximum à \tilde{E} , nous obtenons

$$\begin{aligned} Z(T, V) &\simeq \exp[\ln \Omega(\tilde{E}, V) - \beta \tilde{E}] \\ &\times \sum_E \exp \left[\left(\left. \frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E} \right|_{\tilde{E}} - \beta \right) (E - \tilde{E}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega(E, V)}{\partial E^2} \right|_{\tilde{E}} (E - \tilde{E})^2 \right] \end{aligned} \quad (6.84)$$

6. Reif, Sec. 6.6

7. Voir la dérivation de la formule de Stirling au chapitre 1.

$$= \exp(\ln \Omega(\tilde{E}, V) - \beta \tilde{E}) \sum_E \exp \left[\frac{1}{2} \frac{\partial \beta(\tilde{E})}{\partial \tilde{E}} (E - \tilde{E})^2 \right] \quad (6.85)$$

La condition d'extremum

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E} \right|_{\tilde{E}} = \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (6.86)$$

nous donne l'énergie en fonction de T et V , soit $\tilde{E}(T, V)$. De ce résultat, on obtient pour le logarithme de la fonction de partition,

$$-k_B T \ln Z(T, V) \simeq \tilde{E} - k_B T \ln \Omega(\tilde{E}, V) \quad (6.87)$$

$$-k_B T \ln \left\{ \sum_E \exp \left[\frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \Big|_{\tilde{E}} (E - \tilde{E})^2 \right] \right\} \quad (6.88)$$

Comme le dernier terme est négligeable, (cf preuve ci-dessous) il est clair que les équations (6.86) et (6.87) définissent une transformée de Legendre.

En quelques mots, on prouve comme suit que le dernier terme est négligeable. Une analyse dimensionnelle rapide nous montre que l'argument de la dernière exponentielle $\left. \frac{\partial \beta}{\partial E} \right|_{\tilde{E}}$ est d'ordre $1/f$. Approximant la somme sur les énergies par une intégrale, les propriétés de la gaussienne nous donnent immédiatement la dépendance en f du résultat de l'intégrale. On en déduit que le logarithme de la somme apparaissant dans le dernier terme est au pire proportionnel au logarithme du nombre de degrés de liberté du système et donc qu'on peut négliger ce terme devant les autres termes qui sont, eux, proportionnels au nombre de degrés de liberté.

Preuve : Pour prouver plus en détails que le logarithme du dernier terme est de l'ordre du logarithme du nombre de degrés de liberté, considérons l'argument de ce logarithme. Approximons la somme par une intégrale. On change alors \sum_E pour $\int \frac{dE}{\varepsilon}$ où ε est au pire proportionnel à la taille du système. L'intégrale qui reste est celle d'une gaussienne dont l'écart type est $\sigma^2 = -(\partial E / \partial \beta)_V = -(\partial E / \partial T)_V (\partial T / \partial \beta) = k_B T^2 C_V$ où la capacité calorifique C_V est extensive. Les résultats pour la gaussienne nous disent que l'intégrale est proportionnelle à σ et donc à $\sqrt{C_V}$. L'argument du logarithme est donc au pire proportionnel à une puissance du nombre de degrés de libertés.

Dans la limite thermodynamique il ne nous reste donc que

$$-k_B T \ln Z(T, V) = \tilde{E} - k_B T \ln \Omega(\tilde{E}, V) \quad (6.89)$$

avec \tilde{E} donné par l'Éq.(6.86). Comme la valeur la plus probable \tilde{E} est égale à la valeur moyenne \bar{E} dans le cas d'une distribution aussi pointue que $\Omega(E, V) \exp(-\beta E(V))$, nous pouvons écrire

$$-k_B T \ln Z(T, V) = \bar{E} - k_B T \ln \Omega(\bar{E}, V) \quad (6.90)$$

Utilisant maintenant la formule de Boltzmann $\ln \Omega(\bar{E}, V) = S(\bar{E}, V) / k_B$ reliant entropie et nombre d'états accessibles, nous obtenons des Éqs.(6.86) et (6.87)

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_V \quad (6.91)$$

$$-k_B T \ln Z(T, V) = \bar{E} - TS(\bar{E}, V) = F(T, V) \quad (6.92)$$

où la dernière égalité vient de la définition thermodynamique de l'énergie libre.

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

Remarque 6.6. Il est important de noter que, comme dans la transformée de Legendre habituelle, on a supposé que partout où la variable \bar{E} apparaît dans la dernière expression, elle a été exprimé en fonction de T et de V à l'aide de l'Éq.(6.91).

La connexion entre la thermodynamique et le calcul microscopique dans l'ensemble canonique s'établit donc à l'aide de la formule fondamentale

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (6.93)$$

où on a rajouté la dépendance en N , jusqu'ici gardée implicite.

6.2.5 La connexion entre la grande fonction de partition et la thermodynamique est donnée par $J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$

On a déjà vu à l'Éq.(6.35) la relation entre fonction de partition canonique et grand canonique. Partant donc de

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N} \quad (6.94)$$

on réécrit ce résultat à l'aide de la définition de l'énergie libre trouvée ci-dessus $-\beta F(T, V, N) = \ln Z(T, V, N)$,

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N e^{-\beta F(T, V, N)} e^{\beta \mu N} \quad (6.95)$$

qu'on évalue comme ci-dessus à l'aide de l'approximation du col, sachant que la distribution de probabilité pour N est très piquée

$$\ln \Xi(T, V, \mu) \simeq -\beta F(T, V, \tilde{N}) + \beta \mu \tilde{N} \quad (6.96)$$

où \tilde{N} est la valeur de N qui maximise $-\beta F(T, V, N) + \beta \mu N$, soit

$$\left(\frac{\partial (-\beta F(T, V, \tilde{N}) + \beta \mu \tilde{N})}{\partial \tilde{N}} \right)_{T, V, \mu} = 0 \quad (6.97)$$

ce qui donne le résultat déjà trouvé ci-dessus Eq.(6.54) lorsqu'on se souvient que $F = -k_B T \ln Z$.

$$\left(\frac{\partial F(T, V, \tilde{N})}{\partial \tilde{N}} \right)_{T, V} = \mu \quad (6.98)$$

Ce dernier résultat permet d'exprimer \tilde{N} en fonction de T, V, μ . Combinant ceci avec la relation entre la grande fonction de partition et la fonction de partition trouvée ci-dessus Éq. (6.96) qui se réécrit

$$-k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = F(T, V, \tilde{N}) - \mu \tilde{N} \quad (6.99)$$

on reconnaît la transformation de Legendre ayant mené au grand potentiel $J(T, \mu, V)$ à l'Éq.(5.346) du chapitre précédent. Le résultat

$$dJ = d(F - \mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (6.100)$$

nous permet donc de lire comment obtenir S, p, N à partir de dérivées de $-k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$. Nous allons montrer dans la section suivante comment ça marche dans le cas canonique. La généralisation au cas grand-canonique est triviale.

6.2.6 Les trucs de calcul dans l'ensemble canonique sont une autre version de ce qui relie les quantités physiques aux dérivées de $F(T, V)$

Pour nous rassurer sur la validité de la relation trouvée ci-dessus entre la fonction de partition et l'énergie libre de Helmholtz, nous allons démontrer dans cette sous-section que les trucs de calculs de l'ensemble canonique que nous proposons au début de cette section auraient pour la plupart pu être obtenus à l'aide de la définition des dérivées thermodynamiques de l'énergie libre de Helmholtz

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (6.101)$$

à condition d'identifier valeurs moyennes statistiques et valeurs thermodynamiques pour S, p, N .

En d'autres mots, nous pouvons facilement démontrer que les formules thermodynamiques pour la pression, l'énergie, l'entropie etc. sont cohérentes avec l'identification que nous venons de faire entre logarithme de la fonction de partition et énergie libre de Helmholtz.

Commençons par un exemple. L'équation pour $dF(T, V, N)$ nous dit aussi que

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (6.102)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (6.103)$$

$$= -\frac{k_B T}{Z} \left(\frac{\partial \sum_r e^{-\beta E_r(V,N)}}{\partial N} \right)_{T,V} = \sum_r \frac{e^{-\beta E_r(V,N)}}{Z} \left(\frac{\partial E_r(V,N)}{\partial N} \right)_{T,V} = \bar{\mu}. \quad (6.104)$$

La thermodynamique nous donne aussi

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (6.105)$$

Substituant $F = -k_B T \ln Z$ ci-dessus, on retrouve

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z(T, V)}{\partial V} \right)_{T,N} = \bar{p} \quad (6.106)$$

ce qui correspond exactement à la formule Éq.(6.48) trouvée ci-haut pour la pression dans l'ensemble canonique.

De même, sachant que

$$E = F + TS = F - T(\partial F / \partial T)_{V,N} \quad (6.107)$$

et $F = -k_B T \ln Z(T, V, N)$ on trouve avec la règle pour la dérivée d'un produit

$$E = -k_B T \ln Z(T, V, N) + k_B T \ln Z(T, V, N) + k_B T^2 (\partial \ln Z(T, V, N) / \partial T)_{V,N} \quad (6.108)$$

$$= -(\partial \ln Z / \partial \beta)_{V,N} = \bar{E} \quad (6.109)$$

ce qui nous redonne la formule trouvée plus haut Éq.(6.39).

Remarque 6.7. On aurait aussi pu procéder ainsi :

$$S(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V, N} \quad (6.110)$$

$$= k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_{V, N} \quad (6.111)$$

$$= k_B \ln Z - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V, N} \quad (6.112)$$

$$= -\frac{F(T, V)}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V, N} \quad (6.113)$$

Utilisant dans cette dernière expression la relation $F(T, V, N) = E - TS$ il reste

$$S = -\frac{E - TS + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V, N}}{T} \quad (6.114)$$

$$E = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V, N} \quad (6.115)$$

6.2.7 Les trucs de calcul dans l'ensemble grand canonique sont une autre version de ce qui relie les quantités physiques aux dérivées de $J(T, V, \mu)$

Pour continuer cette idée de se rassurer, nous allons refaire la même démarche que ci-dessus pour l'ensemble grand canonique à partir de la relation $J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$. Partant de l'Éq.(6.100)

$$dJ = d(F - \mu N) = -SdT - p dV - N d\mu \quad (6.116)$$

on a que

$$N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T, V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \overline{N} \quad (6.117)$$

ce qui correspond bien au résultat précédent, Éq.(6.57). De même

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T, \mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T, \mu} = \overline{p} \quad (6.118)$$

qui est en accord avec l'Éq.(6.60). Et finalement

$$E - \mu N = J + TS \quad (6.119)$$

ce qui donne

$$E - \mu N = -k_B T \ln \Xi + TS.$$

comme

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu} = k_B \ln \Xi + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V, \mu}$$

on peut en déduire que

$$E - \mu N = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{V, \mu} = \overline{E - \mu N}, \quad (6.120)$$

tel que trouvé à partir de considérations statistiques à l'Éq.(6.68).

6.2.8 Les valeurs moyennes sont identiques dans les ensembles canonique et microcanonique mais les fluctuations de valeurs moyennes globales (pas locales) peuvent différer

Les ensembles canoniques et microcanoniques correspondent à deux situations physiques différentes. Dans le premier cas le système est isolé, dans l'autre il est en contact avec un réservoir de chaleur. Néanmoins, la conclusion qui s'impose ici est que du point de vue des valeurs moyennes, l'ensemble canonique ou l'ensemble microcanonique ou même l'ensemble grand-canonique donnent exactement la même réponse. En d'autres mots, les résultats thermodynamiques sont identiques, peu importe l'ensemble utilisé. Par contre, il est clair que les fluctuations sont différentes. Par exemple, l'énergie totale ne fluctue pas dans l'ensemble microcanonique alors qu'elle fluctue dans l'ensemble canonique. Dans ce dernier ensemble cependant, les fluctuations relatives tendent vers zéro lorsque le volume tend vers l'infini. En effet, reprenant la formule dérivée ci-haut pour les fluctuations d'énergie Éq.(6.42) nous obtenons

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V = - \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V = - \frac{dT}{d\beta} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k_B T^2 C_V \quad (6.121)$$

$$\frac{\overline{E^2} - \bar{E}^2}{\bar{E}^2} = k_B T^2 \frac{C_V}{\bar{E}^2} \propto \frac{1}{f} \quad (6.122)$$

où nous avons utilisé le fait que la capacité calorifique est extensive et donc proportionnelle au nombre de degrés de liberté f , tout comme l'énergie.

Remarque 6.8. Le résultat $\overline{E^2} - \bar{E}^2 = k_B T^2 C_V$ a d'abord été trouvé par Einstein en utilisant une méthode semblable à celle décrite dans un problème du chapitre 4. La discussion du chapitre trois sur l'étroitesse de la distribution de probabilité contient déjà implicitement ce résultat.

Remarque 6.9. * La quantité $\log Z$ peut être vue comme la fonction génératrice des cumulants de l'énergie alors que $\frac{(-1)^n}{Z} \frac{\partial^n Z}{\partial \beta^n}$ est la fonction génératrice pour le n^{ime} moment de l'énergie.

Même les fluctuations calculées avec les deux ensembles sont identiques si nous considérons les fluctuations d'une quantité *locale*, comme le spin d'un atome en particulier, plutôt que les fluctuations d'une quantité *globale*, comme le moment magnétique total.

Exemple 6.2

Même dans l'ensemble microcanonique le moment magnétique d'un spin en particulier agit comme s'il était en contact avec un réservoir de chaleur formé de l'ensemble des autres spins. Un calcul dans l'ensemble microcanonique montrerait que le résultat trouvé pour $\langle \mu^2 \rangle - \langle \mu \rangle^2$ pour un spin est identique à celui trouvé dans l'ensemble canonique.

D'un point de vue mathématique, nous pouvons dire que nous avons remplacé le calcul de $\Omega(E, V)$ qui se fait à énergie constante et température au départ indéterminée, par un calcul de $Z(T, V)$ où l'énergie au départ est indéterminée et la température est fixe. La petitesse des fluctuations dans la limite thermodynamique rend équivalente l'utilisation d'une ou l'autre méthode pour le calcul des valeurs moyennes. (La petitesse relative des fluctuations est en un certain sens ce qui nous a permis de négliger le dernier terme dans le calcul par l'approximation du col, Éq.(6.88).) Fixer l'énergie dans $\Omega(E, V)$ détermine évidemment la valeur de β , qui s'obtient à partir d'une dérivée par rapport à E

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

soit $\bar{\beta} = \partial \ln \Omega(E, V) / \partial E$. De même, fixer β dans $Z(T = k_B/\beta, V)$ détermine l'énergie moyenne qui s'obtient à partir d'une dérivée par rapport à β , soit $\bar{E} = -\partial \ln Z(T, V) / \partial \beta$.

Prenons le calcul de la pression et démontrons explicitement qu'on obtient la même valeur dans l'ensemble canonique et dans l'ensemble microcanonique. Dans l'ensemble canonique

$$\bar{p}_c = -\frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \exp(-\beta E_r) \quad (6.123)$$

ou l'indice c nous rappelle qu'on moyenne dans l'ensemble canonique. Si on regroupe tous les états ayant la même énergie, on a

$$\bar{p}_c = \frac{1}{Z} \sum_E \left(\sum_{r(E)} \frac{-1}{\Omega(E)} \frac{\partial E_{r(E)}}{\partial V} \right) \Omega(E) \exp(-\beta E). \quad (6.124)$$

La quantité entre parenthèses est la pression $\bar{p}_m(E)$ dans l'ensemble microcanonique à l'énergie E . On a donc

$$\bar{p}_c = \frac{1}{Z} \sum_E \bar{p}_m(E) \Omega(E) \exp(-\beta E). \quad (6.125)$$

En évaluant comme précédemment avec l'approximation du col, $\Omega(E) \exp(-\beta E)$ est très piquée en E et seule la valeur $\bar{p}_m(\tilde{E})$ la plus probable contribuera puisque $\bar{p}_m(E)$ varie beaucoup plus lentement en E que la combinaison $\Omega(E) \exp(-\beta E)$. Donc

$$\bar{p}_c = \frac{\bar{p}_m(\tilde{E})}{Z} \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E) = \bar{p}_m \quad (6.126)$$

où la valeur la plus probable de l'énergie est trouvée à partir de la condition de col, soit

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}. \quad (6.127)$$

Remarque 6.10. *Il est clair que pour prouver toutes les équivalences, nous avons utilisé le fait que nous travaillons dans la limite thermodynamique, c'est-à-dire la limite où le nombre de particules tend vers l'infini.*

6.3 Les ensembles peuvent se déduire du principe d'entropie maximale et de la méthode des multiplicateurs de Lagrange

Dans cette section, nous considérons un autre point de vue qui permet d'obtenir les ensembles statistiques.⁸ Nous ferons explicitement le cas de l'ensemble microcanonique et celui de l'ensemble canonique. Cette méthode fonctionne aussi parfaitement pour l'ensemble grand canonique et s'applique à bien d'autres domaines que la physique statistique.

8. Reif, Sec. 6.10

6.3.1 Une méthode empirique pour déduire une distribution de probabilité

Supposons qu'une expérience ne puisse donner aléatoirement que M valeurs possibles pour une mesure. Je veux empiriquement déduire la probabilité d'obtenir une de ces M valeurs possibles. Je peux en principe répéter l'expérience N fois, où N tend vers l'infini, et mesurer la proportion d'expériences donnant un résultat donné. Mon estimé de la probabilité d'obtenir un résultat r sera

$$P_r \equiv \frac{n_r(N)}{N} \quad (6.128)$$

où n_r est le nombre de fois que j'aurai obtenu le résultat numéroté r , où r est compris entre 1 et M . D'après ce qu'on connaît du théorème de la limite central, dans la limite $N \rightarrow \infty$ ($N \gg M$), la valeur la plus probable de n_r et sa valeur moyenne seront identiques et la probabilité empirique d'obtenir le résultat numéro r sera donné par la formule ci-dessus.

Supposons que le résultat de chaque essai n'influence pas l'essai suivant et que la probabilité *a priori* d'obtenir un des M résultats soit q_r pour $1 \leq r \leq M$. Si la procédure empirique décrite ci-dessus est correcte, il faut que je trouve

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P_r = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_r(N)}{N} = q_r. \quad (6.129)$$

Vérifions si c'est le cas.

La probabilité $\Gamma(n_1, n_2, \dots, n_M)$ d'obtenir n_1 fois le résultat 1, n_2 fois le résultat 2, ainsi de suite, est donnée par

$$\Gamma(n_1, n_2, \dots, n_M) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} (q_1)^{n_1} (q_2)^{n_2} \dots (q_M)^{n_M} = \frac{N!}{\prod_r n_r!} \prod_r (q_r)^{n_r} \quad (6.130)$$

sujet à la condition (contrainte)

$$\sum_{r=1}^M n_r = N. \quad (6.131)$$

Cette formule est la généralisation du résultat obtenu pour la marche aléatoire où seulement deux possibilités étaient permises.

Pour trouver la valeur la plus probable des n_r , il est plus facile de maximiser le logarithme de Γ

$$\ln \Gamma(n_1, n_2, \dots) = \ln N! - \sum_r \ln n_r! + \sum_r n_r \ln q_r \quad (6.132)$$

en respectant les différentes contraintes. Comme le logarithme est une fonction monotone, le maximum sera situé au même endroit que celui de Γ . Pour formuler le problème d'extrémisation directement en fonction des P_r , nous utilisons d'abord la formule de Stirling ainsi que la condition de normalisation Éq.(6.131) pour écrire

$$\ln \Gamma(n_1, n_2, \dots) \simeq N \ln N - \sum_r n_r \ln n_r + \sum_r n_r \ln q_r \quad (6.133)$$

$$\simeq \sum_r n_r \ln N - \sum_r n_r \ln \left(\frac{n_r}{q_r} \right) \quad (6.134)$$

$$= - \sum_r n_r \ln \frac{n_r}{N q_r} \quad (6.135)$$

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

$$\ln \Gamma(P_1, P_2, \dots) = -N \sum_r P_r \ln \left(\frac{P_r}{q_r} \right). \quad (6.136)$$

Ce problème de maximiser une fonction de plusieurs variables tout en respectant certaines contraintes se fait à l'aide de la méthode dite des multiplicateurs de Lagrange. Nous faisons donc une pause pour expliquer cette approche.

Remarque 6.11. * *Multiplicateurs de Lagrange.* Supposons que nous voulions trouver un extremum de la fonction de n variables

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (6.137)$$

Si les n variables sont indépendantes, il suffit de résoudre simultanément les n équations

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0 \quad (6.138)$$

pour trouver les n valeurs de x_i correspondant à chacun des maximums. Le problème devient cependant beaucoup plus compliqué si les n variables ne sont plus indépendantes à cause d'une ou plusieurs contraintes. De façon tout à fait générale, on peut écrire une contrainte sous la forme

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0. \quad (6.139)$$

En principe, il faudrait résoudre cette dernière équation pour exprimer une des variables en fonction des $n-1$ autres et ensuite substituer dans l'expression pour f avant de poser égales à zéro les dérivées partielles en fonction des $n-1$ variables restantes. La façon la plus simple de procéder est d'utiliser la méthode dite des multiplicateurs de Lagrange dont la dérivation standard sera exposée plus loin ci-dessous. Présentons d'abord une dérivation moins élégante mais qui exprime mieux l'origine de la méthode. Supposons que nous ayons fait l'exercice d'exprimer x_n comme fonction des $n-1$ autres variables. L'extremum se trouve en résolvant simultanément les $n-1$ équations suivantes

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial x_n} \left(\frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right)_{\cancel{x_i}, \cancel{x_n}, g} = 0 \quad (6.140)$$

où l'indice $\cancel{x_i}, \cancel{x_n}, g$ signifie que g et toutes les variables autres que x_n et x_i sont gardées constantes. Dans les dérivées partielles de f par rapport aux x_i on suppose que toutes les autres variables sont gardées constantes. Pour évaluer $(\partial x_n / \partial x_i)_{\cancel{x_i}, \cancel{x_n}, g}$ on note que

$$dg = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \quad (6.141)$$

La différentielle dg est mise égale à zéro car g ne doit pas varier dans le processus de minimisation. Cette équation nous permet d'évaluer $(\partial x_n / \partial x_i)_{\cancel{x_i}, \cancel{x_n}, g}$ car il suffit, dans la dernière équation, de garder toutes les variables constantes sauf x_n et x_i

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) + \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right) \left(\frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right)_{\cancel{x_i}, \cancel{x_n}, g} = 0 \quad (6.142)$$

De ceci on obtient

$$\left(\frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right)_{\cancel{x_i}, \cancel{x_n}, g} = - \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right)^{-1} \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \quad (6.143)$$

6.3. Les ensembles peuvent se déduire du principe d'entropie maximale

Substituant ce résultat dans les $n - 1$ équations Éq.(6.140) permet de réécrire nos $n - 1$ équations sous la forme

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\partial f}{\partial x_n} \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right)^{-1} \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (6.144)$$

Il est plus élégant et plus simple à la fois de définir un multiplicateur de Lagrange λ

$$\lambda = - \frac{\partial f}{\partial x_n} \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right)^{-1} \quad (6.145)$$

Utilisant cette définition, nos $n - 1$ équations de minimisation deviennent

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0.} \quad (6.146)$$

Notant que la définition que nous avons faite de λ s'écrit aussi sous la forme

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right) = 0} \quad (6.147)$$

nous remarquons que nous avons maintenant au total n équations analogues. En pratique, plutôt que de traiter une des variables comme différente des autres, on résoud ces n équations pour trouver les coordonnées du maximum comme une fonction de λ , c'est-à-dire $x_i(\lambda)$, puis on détermine la valeur de λ en exigeant que

$$\boxed{g(x_1(\lambda), x_2(\lambda), \dots, x_n(\lambda)) = 0} \quad (6.148)$$

Cette méthode se généralise facilement au cas de plusieurs contraintes.

Remarque 6.12. La dérivation plus standard du résultat pour les multiplicateurs de Lagrange se fait de la manière suivante.⁹ Nous prendrons deux contraintes

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad ; \quad h(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

pour être à la fois plus spécifique et plus général. Soit le problème d'extrémiser $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Ceci veut dire que

$$df = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i = 0. \quad (6.149)$$

Les deux contraintes, qui doivent être satisfaites pour toute valeur des x_i , nous permettent d'écrire

$$dg = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \quad (6.150)$$

$$dh = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial h}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \quad (6.151)$$

9. Reif, Annexe A.10

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

Ces équations nous disent que seulement $n - 2$ des n variables originales sont réellement indépendantes. Multipliant chacune des deux dernières équations par une constante pour le moment arbitraire et additionnant le tout, nous obtenons

$$df + \lambda_g dg + \lambda_h dh = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda_g \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) + \lambda_h \left(\frac{\partial h}{\partial x_i} \right) \right] dx_i = 0 \quad (6.152)$$

Comme les λ_g et λ_h sont à notre disposition, nous pouvons imaginer que nous les choisissons pour que les coefficients des deux dx_i qui dépendent des $n - 2$ autres variables s'annulent. Ceci nous donne deux équations. Ensuite, les $n - 2$ autres dx_i peuvent être variées indépendamment, ce qui nous donne que les coefficients des $n - 2$ autres différentielles dx_i doivent s'annuler. En combinant toutes ces équations, il nous reste n conditions

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda_g \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) + \lambda_h \left(\frac{\partial h}{\partial x_i} \right) = 0. \quad (6.153)$$

Plutôt que de procéder en suivant la procédure indiquée pour obtenir λ_g et λ_h , il est équivalent et plus simple de résoudre les n équations ci-dessus pour obtenir sous forme paramétrique $x_i(\lambda_g, \lambda_h)$ pour ensuite calculer les multiplicateurs de Lagrange à l'aide des équations pour les deux contraintes

$$g(x_1(\lambda_g, \lambda_h), x_2(\lambda_g, \lambda_h), \dots, x_n(\lambda_g, \lambda_h)) = 0 \quad (6.154)$$

et

$$h(x_1(\lambda_g, \lambda_h), x_2(\lambda_g, \lambda_h), \dots, x_n(\lambda_g, \lambda_h)) = 0 \quad (6.155)$$

Nous pouvons maintenant appliquer cette méthode à notre problème d'extrémisation. Nous voulons extrémiser la fonction

$$\frac{1}{N} \ln \Gamma(P_1, P_2, \dots) = - \sum_r P_r \ln \left(\frac{P_r}{q_r} \right) \quad (6.156)$$

par rapport aux variables P_r . (Rappelez-vous que N ici est le nombre d'essais, pas le nombre de particules ou le nombre de valeurs possibles du résultat.) Il n'y a qu'une contrainte, soit la contrainte de normalisation

$$\sum_r P_r = 1. \quad (6.157)$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange nous dit qu'il suffit minimiser $\frac{1}{N} \ln \Gamma(P_1, P_2, \dots)$ en posant la contrainte de normalisation avec un multiplicateur de Lagrange. Autrement dit, il faut minimiser

$$\frac{1}{N} \ln \Gamma(P_1, P_2, \dots) + \lambda \left(\sum_r P_r - 1 \right) = - \sum_r P_r \ln \left(\frac{P_r}{q_r} \right) + \lambda \left(\sum_r P_r - \sum_r q_r \right). \quad (6.158)$$

Dans la dernière égalité, nous avons utilisé le fait que les q_r sont normalisés. La solution s'obtient en posant que toutes les dérivées partielles premières s'annulent

$$-\ln \left(\frac{P_i}{q_i} \right) - 1 + \lambda = 0 \quad (6.159)$$

ce qui nous donne que $\Gamma(P_1, P_2, \dots)$ prend sa valeur maximale lorsque chacun des P_i satisfait

$$P_i = q_i \exp(\lambda - 1). \quad (6.160)$$

6.3. Les ensembles peuvent se déduire du principe d'entropie maximale

La valeur de λ est déterminée par la condition de normalisation

$$\sum_{r=1}^M P_r = \sum_{r=1}^M q_r \exp(\lambda - 1) = 1. \quad (6.161)$$

Or, par hypothèse les probabilités à priori doivent satisfaire $\sum_{r=1}^M q_r = 1$ ce qui nous donne que le multiplicateur de Lagrange doit être donnée par $\lambda = 1$, c'est-à-dire

$$\exp(\lambda - 1) = 1. \quad (6.162)$$

Substituant dans le résultat Eq.(6.160) pour les valeurs des P_r qui maximisent Γ , on obtient

$$P_r = q_r. \quad (6.163)$$

C'est ce qu'on voulait obtenir pour justifier qu'au moins dans le cas où on a des probabilités à priori statistiquement indépendantes, cette manière empirique de trouver la probabilité est cohérente.

Remarque 6.13. *La fonction $\sum_r P_r \ln\left(\frac{P_r}{q_r}\right)$ s'appelle aussi la divergence de Kullback–Leibler, le gain d'information ou l'entropie relative.

6.3.2 Les ensembles statistiques peuvent s'obtenir de la méthode d'entropie maximale

On appelle «entropie relative» la quantité $\frac{1}{N} \ln \Gamma(P_1, P_2, \dots)$ apparaissant à l'équation (6.156). Dans un ensemble microcanonique, les M résultats possibles de l'expérience de pensée sont les $M = \Omega$ états microscopiques possibles ayant une énergie comprise entre E et $E + \delta E$. Notre postulat de base donne que $q_r = 1/\Omega$ et la procédure ci-dessus nous redonne $P_r = 1/\Omega$. Pas très impressionnant.

Mais cette approche a une utilité plus générale. Supposons qu'on ne se restreigne pas à des états microscopiques ayant une énergie comprise entre E et $E + \delta E$, mais qu'on sache plutôt seulement l'énergie moyenne, c'est-à-dire

$$\sum_r E_r P_r = \bar{E}. \quad (6.164)$$

On peut quand même poser que tous les états microscopiques, *quelle que soit leur énergie*, ont la même probabilité à priori, soit $q_i = 1/\Omega'$, où Ω' est différent de Ω . Suivant la procédure ci-dessus pour trouver empiriquement la probabilité P_r sachant qu'on a maintenant deux contraintes, soit celle sur la normalisation et celle sur l'énergie moyenne \bar{E} , la méthode des multiplicateurs de Lagrange nous donne alors

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial P_i} + \lambda \frac{\partial (\sum_r P_r - 1)}{\partial P_i} + \beta \frac{\partial (\bar{E} - \sum_r E_r P_r)}{\partial P_i} = 0 \quad (6.165)$$

$$-\ln\left(\frac{P_i}{q_i}\right) - 1 + \lambda - \beta E_i = 0 \quad (6.166)$$

qui se résoud facilement pour P_i

$$P_i = q_i \exp(\lambda - 1 - \beta E_i) = \frac{1}{\Omega'} \exp(\lambda - 1 - \beta E_i). \quad (6.167)$$

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

Le multiplicateur de Lagrange λ est déterminé par la condition de normalisation

$$\frac{1}{\Omega'} \sum_r \exp(\lambda - 1 - \beta E_r) = 1 \quad (6.168)$$

$$\exp(\lambda - 1) = \frac{\Omega'}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (6.169)$$

ce qui nous donne que la distribution canonique est la distribution la plus probable

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)}. \quad (6.170)$$

Le multiplicateur de Lagrange β représente physiquement l'inverse de $k_B T$, d'après ce que nous savons déjà, tandis que la valeur de ce multiplicateur se trouve en demandant que l'énergie ait bien la valeur moyenne spécifiée par la contrainte de départ Éq.(6.164)

$$\frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} = \bar{E}. \quad (6.171)$$

Notez que lorsque toutes les probabilités à priori sont égales, on peut les laisser tomber et travailler simplement avec

$$\frac{1}{N} S = - \sum_r P_r \ln P_r \quad (6.172)$$

qui, comme nous verrons, correspond à l'expression générale pour l'entropie en physique statistique, indépendamment de l'ensemble statistique.

Remarque 6.14. *Ensemble grand canonique : L'ensemble grand canonique, que nous verrons à la session suivante, peut se dériver facilement en utilisant la méthode décrite ci-dessus. Il suffit de laisser le nombre de particules être différent pour chaque état r et d'imposer que le nombre moyen de particules est N . Évidemment, le multiplicateur de Lagrange correspondant sera le potentiel chimique.*

Remarque 6.15. *Définition de l'entropie : L'équation (6.156) suggère de définir l'entropie de façon générale par $S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$. En théorie de l'information, la fonction $-\sum_r P_r \ln P_r$ peut être définie pour des séquences binaires, en quel cas on appelle cette fonction l'information ou entropie de Shannon.*

6.3.3 La méthode d'entropie maximale permet de trouver les distributions de probabilité qui satisfont toutes les contraintes connues sans introduire de corrélations qui ne sont pas justifiées par les contraintes

L'approche que nous avons utilisée ci-dessus pour dériver les ensembles de la physique statistique est une méthode très générale pour obtenir une distribution de probabilité sans qu'il y ait de corrélations qui ne sont pas justifiées par les contraintes. L'exemple suivant est très éloquent.

Soit l'ensemble des kangourous. Supposons qu'on sache que le tiers des kangourous ont les yeux bleus et que le tiers sont gauchers. Il y a quatre possibilités. Les kangourous peuvent être droitiers

6.3. Les ensembles peuvent se déduire du principe d'entropie maximale

ou gauchers (pas d'ambidextre) et avoir ou non les yeux bleus. De manière générale, on veut trouver le tableau suivant de probabilités :

	Gaucher	Droitier	
Yeux bleus	P_1	P_2	.
Yeux non bleus	P_3	P_4	

(6.173)

On a seulement les contraintes suivantes. On sait que le tiers ont les yeux bleus,

$$P_1 + P_2 = 1/3, \quad (6.174)$$

que le tiers sont gauchers

$$P_1 + P_3 = 1/3 \quad (6.175)$$

et que la probabilité est normalisée

$$P_1 + P_2 + P_3 + P_4 = 1. \quad (6.176)$$

Nous avons donc trois équations pour quatre inconnues.

On peut trouver le tableau complet dans trois cas limites. Tout d'abord, si d'avoir les yeux bleus et d'être gaucher sont deux propriétés statistiquement indépendantes, alors $P_1 = 1/3 \times 1/3 = 1/9$. C'est une des équations qui nous manquaient. Il est facile de trouver toutes les autres entrées du tableau. On obtient

	Gaucher	Droitier	
Yeux bleus	1/9	2/9	.
Yeux non bleus	2/9	4/9	

(6.177)

La somme des deux termes de la première ligne donne la probabilité d'avoir les yeux bleus, indépendamment de la main habile, soit 1/3. La somme des deux termes de la première colonne donne la probabilité d'être gaucher, indépendamment de la couleur des yeux, soit 1/3. On vérifie aisément que la probabilité est normalisée. Comme deuxième cas, considérons le cas où la corrélation est parfaite, c'est-à-dire que ce ne sont que les kangourous gauchers qui ont les yeux bleus. Le tableau devient alors

	Gaucher	Droitier	
Yeux bleus	1/3	0	.
Yeux non bleus	0	2/3	

(6.178)

On dit dans ce cas que la corrélation est positive. Et finalement, le troisième cas est celui où la corrélation est négative, c'est-à-dire où au contraire les kangourous droitiers sont les seuls qui ont les yeux bleus. Alors on obtient

	Gaucher	Droitier	
Yeux bleus	0	1/3	.
Yeux non bleus	1/3	1/3	

(6.179)

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

Procédons maintenant par la méthode d'entropie maximale, qui part de $q_r = 1/4$, c'est-à-dire dans le cas où on prend les probabilités *a priori* toutes identiques. Il faut maximiser l'entropie, sujette aux contraintes. Ceci revient à dire, lorsqu'on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange, qu'il faut maximiser la fonction

$$-\sum_{r=1}^4 P_r \ln P_r - \lambda_1 \left(\sum_{r=1}^4 P_r - 1 \right) - \lambda_2 \left(P_1 + P_2 - \frac{1}{3} \right) - \lambda_3 \left(P_1 + P_3 - \frac{1}{3} \right) \quad (6.180)$$

où les probabilités sont définies dans le tableau 6.173. La minimisation de l'expression précédente nous donne comme solution pour les P_r ce qui apparaît dans le tableau 6.177 où nous avons supposé que les yeux bleus et le fait d'être gaucher étaient des propriétés statistiquement indépendantes. Autrement dit, nous n'avons pas rajouté de corrélations qui n'étaient pas justifiées par les données. Minimiser toute fonction autre que l'entropie donne des solutions différentes, intermédiaires entre les résultats des autres tableaux, donc des corrélations non justifiées par les données. Par exemple ¹⁰

Fonction à optimiser	P_1	Corrélation
$\sum_{r=1}^4 P_r \ln P_r$	0.11111 (= 1/9)	Aucune
$-\sum_{r=1}^4 P_r^2$	0.08333	Négative
$\sum_{r=1}^4 \ln P_r$	0.13013	Positive
$\sum_{r=1}^4 \sqrt{P_r}$	0.12176	Positive

Solution Les équations pour le minimum sont obtenues en mettant toutes les dérivées partielles de l'équation pour l'entropie avec les multiplicateurs de Lagrange Éq.(6.180) égales à zéro :

$$-\ln P_1 = 1 + \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (6.181)$$

$$-\ln P_2 = 1 + \lambda_1 + \lambda_2 \quad (6.182)$$

$$-\ln P_3 = 1 + \lambda_1 + \lambda_3 \quad (6.183)$$

$$-\ln P_4 = 1 + \lambda_1. \quad (6.184)$$

On a donc

$$P_1 = e^{(1+\lambda_1)} e^{\lambda_2} e^{\lambda_3} \quad (6.185)$$

$$P_2 = e^{(1+\lambda_1)} e^{\lambda_2} \quad (6.186)$$

$$P_3 = e^{(1+\lambda_1)} e^{\lambda_3} \quad (6.187)$$

$$P_4 = e^{(1+\lambda_1)}. \quad (6.188)$$

On détermine maintenant les trois multiplicateurs de Lagrange en utilisant les trois contraintes : d'abord la normalisation

$$e^{(1+\lambda_1)} (e^{\lambda_2} e^{\lambda_3} + e^{\lambda_2} + e^{\lambda_3} + 1) = 1 \quad (6.189)$$

puis la contrainte sur le nombre de kangourous aux yeux bleus

$$e^{(1+\lambda_1)} (e^{\lambda_2} e^{\lambda_3} + e^{\lambda_2}) = \frac{1}{3} \quad (6.190)$$

10. M. Jarrell and J. Gubernatis, Physics Reports 269, 133 (1996).

S.F. Gull and J. Skilling, IEE Proceedings 131, 646 (1984).

et celle sur le nombre de gauchers

$$e^{(1+\lambda_1)}(e^{\lambda_2}e^{\lambda_3} + e^{\lambda_3}) = \frac{1}{3}. \quad (6.191)$$

Les deux dernières équations nous donnent que $e^{\lambda_2} = e^{\lambda_3}$. Divisant l'expression pour la normalisation par 3 on peut égaliser avec la dernière pour obtenir

$$\begin{aligned} e^{2\lambda_3} + e^{\lambda_3} &= \frac{1}{3}(e^{2\lambda_3} + 2e^{\lambda_3} + 1) \\ \frac{2}{3}e^{2\lambda_3} + \frac{1}{3}e^{\lambda_3} - \frac{1}{3} &= 0 \end{aligned} \quad (6.192)$$

d'où

$$e^{\lambda_3} = \frac{-1 \pm \sqrt{1+8}}{4} = \frac{1}{2} = e^{\lambda_2}. \quad (6.193)$$

On a retenu que la solution positive. Il ne reste que $e^{(1+\lambda_1)}$ à déterminer. On le trouve en le substituant dans l'équation de normalisation

$$e^{(1+\lambda_1)}\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1\right) = 1 \quad (6.194)$$

ce qui nous donne

$$e^{(1+\lambda_1)} = \frac{4}{9} \quad (6.195)$$

Substituant ces résultats dans les premières expressions obtenues pour les probabilités en fonction des multiplicateurs de Lagrange, nous obtenons :

$$P_1 = \frac{4}{9} \frac{1}{2} \frac{1}{2} = \frac{1}{9}; \quad (6.196)$$

$$P_2 = \frac{4}{9} \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{2}{9} = P_3 \quad (6.197)$$

$$P_4 = \frac{4}{9} \quad (6.198)$$

ce qui correspond bien au résultat du tableau 6.177 obtenu dans le cas où on suppose pas de corrélation.

6.3.4 L'entropie statistique a des propriétés caractéristiques intéressantes

L'entropie écrite sous la forme

$$s = - \sum_r P_r \ln P_r \quad (6.199)$$

A est concave puisque ses dérivées secondes sont données par

$$\frac{\partial^2}{\partial P_i \partial P_j} s = \frac{\partial}{\partial P_i} (-\ln P_j - 1) = -\frac{1}{P_i} \delta_{i,j} < 0 \quad (6.200)$$

B est positive car $0 \leq P_r \leq 1$ implique que $\ln P_r < 0$

C sa valeur minimale $s = 0$ est obtenue lorsque $P_r = 1$ pour une seule valeur de r et zéro pour les autres valeurs.

D sa valeur maximale est obtenue lorsque toutes les probabilités sont égales

E est la somme des entropies lorsque les P_r sont obtenus de processus statistiquement indépendants.

Il y a plusieurs autres égalités et inégalités qui peuvent être démontrées.¹¹ En un certain sens, les propriétés les plus importants de l'entropie sont qu'elle est positive, qu'elle augmente lorsque l'incertitude augmente et qu'elle est additive pour des sources d'incertitudes différentes.¹²

6.4 Lien avec la théorie de l'information*

La théorie de l'information de Shannon¹³ est une des plus importantes dans ce domaine. Elle permet de trouver la façon optimale d'encoder un message pour qu'il transmette l'information avec le moins de bits possible.

Pour comprendre l'idée, supposons une séquence de N boîtes. Supposons que A décide à l'avance que B gagnera un prix s'il choisit la boîte n de cette séquence. B ne sait pas la valeur de n , mais il peut poser des questions à C qui connaît la réponse. C ne peut pas mentir. À chaque fois que B pose une question à C , cela lui coûte de l'argent. Donc C a de l'information qui vaut de l'argent. Le nombre de questions nécessaires pour trouver la réponse peut être associé à de l'information.

Considérons les questions optimales à poser dans différents cas :

- $N = 1 = 2^0$ alors la réponse est évidente et C n'a pas d'information utile.
- $N = 2 = 2^1$ alors B demande une question, est-ce la première ou la deuxième boîte.
- $N = 4 = 2^2$ alors B pose deux questions : est que la bonne boîte est parmi les deux premières ou les deux dernières? Ensuite, laquelle des deux restantes est la bonne.
- $N = 8 = 2^3$ alors trois questions suffisent en demandant comme première question si la bonne boîte est dans les quatre premiers ou les quatre derniers, puis en continuant comme ci-dessus pour les deux autres questions.

L'information détenue par C , ou le nombre de questions nécessaires pour obtenir la réponse est $\log_2 N = -\log_2 P$ avec $P = 1/N$ qui peut être interprété comme la probabilité qu'une des boîtes au hasard soit la bonne. Supposons qu'il y ait n boîtes rouges et $N - n$ boîtes blanches, alors il y a moins de questions à poser car on peut d'abord demander laquelle des couleurs est la bonne. Que vaut l'information «la bonne boîte est rouge»? Une fois qu'on a cette information, le prix à payer est $\log_2 n$ et sans cette information c'est $\log_2 N$. L'information «la boîte est rouge» vaut donc $\log_2 N - \log_2 n = -\log_2 \left(\frac{n}{N}\right)$ où $\frac{n}{N}$ est la probabilité que la boîte soit rouge. S'il y ait plusieurs couleurs avec

11. Roger Balian, "Du microscopique au macrosopique", Tome I du cours de physique statistique de l'école polytechnique. Ellipses 1982

12. Le point de vue sur la physique statistique présenté dans cette section vient de E.T. Jaynes, Phys. Rev. 106, 620 (1957) qui s'est inspiré des idées de Shannon sur la théorie de l'information. L'interprétation basée sur l'expérience de pensée avec les probabilités à priori q_r n'est pas parue dans la littérature à ma connaissance.

13. Voir https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_l'information pour plus de détails.

$n_1 + n_2 + \dots + n_k = N$ alors l'information la bonne boîte est la boîte 2 vaut $-\log\left(\frac{n_2}{N}\right)$ avec une probabilité n_2/N de telle sorte que le prix moyen de l'information est $H = -\sum_r P_r \log_2 P_r$ où $P_r = n_r/N$.

Vous pouvez penser à n_i/N comme la probabilité que dans un mot de français la lettre i apparaisse. Si on calcule l'information moyenne contenue dans un texte de français, elle sera plus petite que le nombre de caractères. Il n'y aura égalité que si toutes les lettres étaient équiprobables (comme on peut voir en maximisant H). Dans ce cas, $H = -\log_2\left(\frac{1}{N}\right)$ et $N = 2^H$. Dans tous les autres cas, H est plus petit que $-\log_2\left(\frac{1}{N}\right)$. On peut donc, pour un long texte, trouver un code qui prend moins que N caractères pour écrire la même information. Supposons par exemple que la lettre A est plus fréquente, alors on utilisera moins de bits pour la représenter. Et vice-versa pour une lettre moins fréquente. Ce que Shannon a prouvé, c'est que si H est l'information contenue dans un texte, étant donné la probabilité de chacune des lettres, il ne pourra jamais y avoir moins que 2^H caractères nécessaires pour transférer l'information.

Remarquez que dans le cas où on a qu'une seule lettre dans une langue (et même pas d'espace), un texte ne contient pas d'information. Plus il y a de lettres qui ont l'air disposées de façon aléatoire, plus l'information contenue dans le texte est grande. L'information ressemble à l'entropie.

6.5 Entropie dans l'ensemble canonique ou grand canonique : Le changement d'énergie venant de la chaleur est causé par le changement de probabilité d'occupation des niveaux d'énergie

On peut montrer que dans tous les ensembles statistiques, l'entropie peut s'écrire

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r. \quad (6.201)$$

où la somme est sur tous les états microscopiques et P_r est la probabilité d'avoir un état r dans cet ensemble. À part le facteur k_B cette quantité est proportionnelle à ce que nous avons appelé Γ au chapitre précédent lorsque nous avons dérivé l'ensemble canonique à partir des multiplicateurs de Lagrange. Cela s'appelle l'entropie de Shannon en théorie de l'information.

Remarque 6.16. *En passant, ce résultat est très important et très général. Il s'applique dans tous les ensembles statistiques, en particulier aussi dans l'ensemble grand canonique comme nous verrons ci-dessous. Vous pouvez aussi vérifier qu'il redonne la bonne réponse dans l'ensemble microcanonique où les probabilités de tous les états microscopiques sont égales.*

Voici les preuves :

Preuve : On sait que l'énergie libre de Helmholtz s'obtient de la fonction de partition

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V) \quad (6.202)$$

d'où on peut extraire l'entropie à partir de

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right); Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (6.203)$$

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

ce qui, explicitement donne

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln Z(T, V) + k_B T \frac{\partial \ln Z(T, V)}{\partial T} \\
 &= k_B \ln Z(T, V) + k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z(T, V)}{\partial T} \\
 &= k_B \ln Z(T, V) + k_B T \frac{1}{Z} \sum_r \frac{E_r}{k_B T^2} e^{-\beta E_r} \\
 &= k_B \ln Z(T, V) + k_B \frac{1}{Z} \sum_r \beta E_r e^{-\beta E_r}.
 \end{aligned} \tag{6.204}$$

Cette dernière formule peut aussi être trouvée plus facilement directement en utilisant simplement

$$S = \frac{-F + E}{T} \tag{6.205}$$

or

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}; \ln P_r = -\beta E_r - \ln Z \tag{6.206}$$

d'où

$$S = k_B \ln Z(T, V) - k_B \sum_r (\ln P_r + \ln Z) P_r \tag{6.207}$$

Comme

$$\sum_r P_r = 1 \tag{6.208}$$

la formule précédente pour l'entropie donne le résultat recherché.

Dans l'ensemble grand canonique, la même démarche nous donne :

$$S = \frac{-J + (E - \mu N)}{T} \tag{6.209}$$

or

$$P_r = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\Xi}; \ln P_r = -\beta(E_r - \mu N_r) - \ln \Xi \tag{6.210}$$

d'où, substituant dans $S = (-J + (E - \mu N))/T$ on obtient

$$S = k_B \ln \Xi(T, V) - k_B \sum_r (\ln P_r + \ln \Xi) P_r. \tag{6.211}$$

ce qui, avec la condition de normalisation, donne le résultat recherché.

On peut aussi prouver de cette expression pour l'entropie que $T dS$ correspond à un changement d'énergie dû à un changement de probabilité d'occupation des différents états microscopiques (les niveaux d'énergie étant inchangés), c'est-à-dire, pour l'ensemble canonique,

$$T dS = \sum_r E_r dP_r. \tag{6.212}$$

Ce dernier résultat est particulièrement parlant au niveau physique. La chaleur correspond au changement d'énergie moyenne qui vient du changement de probabilité d'occupation des niveaux. Le

6.5. Entropie dans l'ensemble canonique ou grand canonique

travail lui, vient du changement des niveaux d'énergie à probabilité d'occupation fixe. Autrement dit, si on écrit

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r,$$

alors

$$d\bar{E} = \sum_r E_r dP_r + \sum_r dE_r P_r. \quad (6.213)$$

Si, dans l'ensemble canonique, à S constant la probabilité ne change pas, alors le changement dû au changement de volume vient seulement du deuxième terme et est donné par

$$\sum_r \left(\frac{dE_r}{dV} \right)_S P_r = -p dV \quad (6.214)$$

d'où on déduit que $T dS$ est donné par le premier terme de l'équation (6.213) pour dE .

Preuve : Pour ce qui est du lien entre les probabilités et le changement d'énergie qui vient de la chaleur, $T dS$, on a

$$\begin{aligned} T dS &= -k_B T \sum_r (\ln P_r dP_r + P_r d \ln P_r) \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_r \left(\ln P_r dP_r + \frac{P_r}{P_r} dP_r \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_r (-\beta E_r - \ln Z + 1) dP_r \\ &= \sum_r E_r dP_r \end{aligned} \quad (6.215)$$

où nous avons utilisé la condition de normalisation pour obtenir l'identité qui nous manquait :

$$d \sum_r P_r = 0 = \sum_r dP_r. \quad (6.216)$$

Et notons en terminant que la partie du changement d'énergie qui vient du travail est donnée par

$$\begin{aligned} -p(T, V) dV &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \\ &= -\frac{k_B T}{Z} \sum_r \beta \left(-\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) \right) e^{-\beta E_r} dV \\ &= \left(\sum_r \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) P_r \right) dV \end{aligned} \quad (6.217)$$

c'est-à-dire qu'elle vient du changement des niveaux d'énergie à probabilité d'occupation fixe.

Dans l'ensemble grand canonique, la même démarche montre que

$$T dS = \sum_N \sum_{r'} (E_{r'}(N) - \mu N) dP_{r'}(N) \quad (6.218)$$

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

autrement dit, TdS est relié au changement d'énergie du système dû au changement de probabilité d'occupation des niveaux, à condition de tenir compte du fait que lorsque c'est le potentiel chimique qui est constant, il y a des échanges de particules avec un réservoir. Il faut donc sommer sur tous les nombres de particules possibles et tenir compte du fait que si le changement d'énergie est égal au changement d'énergie qu'on peut associer seulement au changement du nombre de particules en présence du réservoir, cela ne contribue pas au changement d'entropie du système.

Preuve :

$$\begin{aligned}
 TdS &= -k_B T \sum_r (\ln P_r dP_r + P_r d \ln P_r) \\
 &= -\frac{1}{\beta} \sum_r \left(\ln P_r dP_r + \frac{P_r}{P_r} dP_r \right) \\
 &= -\frac{1}{\beta} \sum_r (-\beta (E_r - \mu N_r) - \ln \Xi + 1) dP_r \\
 &= \sum_r (E_r - \mu N_r) dP_r \tag{6.219}
 \end{aligned}$$

$$= \sum_N \sum_{r'} (E_{r'}(N) - \mu N) dP_{r'}(N) \tag{6.220}$$

Remarque 6.17. Ceci nous ramène à notre remarque 6.3 sur la pression. Comme la valeur moyenne est donnée par $E = \sum_r P_r E_r$, la dérivée de la valeur moyenne est

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_y = \sum_r \left(\frac{\partial P_r}{\partial V} \right)_y E_r + \sum_r P_r \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_y. \tag{6.221}$$

où y est la variable gardée constante. La dérivée de l'énergie moyenne par rapport à V n'est donc pas, en général, la même chose que la valeur moyenne de la dérivée de l'énergie par rapport à V , i.e. $\frac{\partial E}{\partial V} \neq \frac{\partial E}{\partial V}$. Dans l'ensemble microcanonique cependant, garder l'entropie S constante revient à garder P_r constant car dans l'ensemble microcanonique, $P_r = C \exp(S/k_B)$ où C est une constante de normalisation. Donc, le premier terme dans l'équation ci-dessus s'annule lorsque S est gardée constante et on ne fait pas d'erreur dans l'ensemble microcanonique en obtenant la pression de la dérivée à entropie constante de l'énergie moyenne : $p = -(\partial E / \partial V)_S$. Par contre, on voit bien dans l'ensemble canonique que lorsque la dérivée est prise à température constante, le premier terme de l'équation ci-dessus contribue car P_r dépend de V à travers $E_r(V)$ et $Z(T, V)$. On vient de prouver que $TdS = \sum_r E_r dP_r$. À partir de cette dernière équation, on a donc,

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \sum_r E_r \left(\frac{\partial P_r}{\partial V} \right)_T \tag{6.222}$$

qui est le premier terme de l'équation Eq.(6.221) pour la dérivée de l'énergie moyenne. Cette dernière équation est donc bien équivalente à ce que nous avons trouvé à partir de la thermodynamique, soit

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \tag{6.223}$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \tag{6.224}$$

à l'équation Eq.(6.55).

6.6 Une autre transformée de Legendre du point de vue de la physique statistique*

Comme nous savons que

$$-\frac{F}{T} = S - \frac{E}{T} \quad (6.225)$$

$$= S - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} E \quad (6.226)$$

la quantité $-F/T$ peut être interprétée comme la transformée de Legendre de l'entropie microcanonique. Du point de vue de la physique statistique, si nous définissons $\Omega(E)$ comme le nombre d'états microscopiques correspondant à une énergie E , alors nous avons la probabilité $P_r = 1/\Omega(E)$ pour chaque état microscopique et l'entropie microcanonique est donnée par

$$S(E) = -k_B \sum_r \frac{1}{\Omega(E)} \ln \frac{1}{\Omega(E)} \quad (6.227)$$

$$= k_B \ln \Omega(E). \quad (6.228)$$

Donc, du point de vue de la physique statistique, la transformée de Legendre s'obtient de

$$-\frac{F}{T} = k_B \ln Z = k_B \ln \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (6.229)$$

$$= k_B \ln \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (6.230)$$

$$= k_B \ln \sum_E e^{\ln \Omega(E)} e^{-\beta E} \quad (6.231)$$

$$= k_B \ln \sum_E e^{(S(E) - E/T)/k_B} \quad (6.232)$$

Alors que l'entropie microcanonique est une fonction de l'énergie des états microscopiques, sa transformée de Legendre est sommée sur l'énergie et est une fonction de $1/T$. Le coefficient de E est $1/T$ à la fois dans l'expression thermodynamique pour la transformée de Legendre Éq.(6.227) et dans l'expression statistique pour cette transformée Éq.(6.232). Remarquez la similitude entre le résultat thermodynamique Éq.(6.226) et l'exposant dans l'expression statistique Éq.(6.232). Ce n'est pas un hasard. L'équivalence s'établit en utilisant l'approximation du col comme nous l'avons vu à la section 6.2.4. Plus généralement, on peut procéder comme suit. Notez que

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial (-F/T)}{\partial (1/T)} \end{aligned} \quad (6.233)$$

où la dernière ligne s'obtient aussi directement de l'Éq.(6.232) pour $-F/T$. Ceci clarifie la connexion entre les définitions statistiques et thermodynamiques de la transformée de Legendre. Utiliser ce qui ressemble à une transformation de Legendre dans l'argument de l'exponentielle entrant dans la fonction de partition produira automatiquement la structure de la transformée de Legendre pour les moyennes et donc pour la thermodynamique.

6.7 Résultats importants du chapitre

- L'ensemble canonique est l'ensemble décrivant les systèmes de volume et nombre de particules fixes qui sont en contact thermique avec un réservoir de chaleur. Dans cet ensemble, la probabilité d'obtenir un état r d'énergie E_r est donnée par

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \equiv \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \quad (6.234)$$

où la constante de normalisation

$$Z \equiv \sum_r \exp(-\beta E_r) \quad (6.235)$$

s'appelle la fonction de partition. La moyenne d'une quantité observable quelconque se calcule comme d'habitude avec la formule,

$$\bar{y} = \sum_r P_r y_r = \sum_r y_r \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \quad (6.236)$$

On peut dériver la distribution de probabilité canonique sans utiliser autre chose que notre postulat de probabilités à priori égales. Il suffit de considérer le système et le réservoir de chaleur comme un seul système microcanonique et de prendre la limite correspondant au cas où le volume du réservoir est infiniment plus grand que celui du système qui nous intéresse.

- Dans le cas où le système est aussi en contact avec un réservoir de particules, la bonne distribution de probabilités est la distribution grand canonique

$$P_r = \frac{\exp(-\beta (E_r - \mu N_r))}{\sum_r \exp(-\beta (E_r - \mu N_r))} \equiv \frac{\exp(-\beta (E_r - \mu N_r))}{\Xi} \quad (6.237)$$

où la constante de normalisation

$$\Xi \equiv \sum_r \exp(-\beta (E_r - \mu N_r)) \quad (6.238)$$

s'appelle la fonction de partition. Encore ici, la moyenne d'une quantité observable quelconque se calcule comme d'habitude avec la formule, $\bar{y} = \sum_r P_r y_r$.

- On peut facilement calculer la valeur moyenne du moment magnétique d'un système de spins sans interaction, ou la distribution de vitesse des particules d'un gaz parfait, ou la densité en fonction de la hauteur dans une atmosphère isotherme etc.

- Si on ne s'intéresse qu'à des valeurs moyennes ou des fluctuations de quantités thermodynamiques, on peut obtenir celles-ci simplement en calculant la fonction de partition appropriée, selon les variables thermodynamiques gardées constantes, puis en prenant des dérivées. Par exemple,

$$\overline{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (6.239)$$

ou

$$\overline{E - \mu N} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V,\mu} \quad (6.240)$$

De même, les fluctuations s'obtiennent de

$$\overline{E^2} - \overline{E}^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} \quad (6.241)$$

Finalement, la pression peut se calculer à partir de

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (6.242)$$

ou de

$$p = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T,\mu}. \quad (6.243)$$

Il est évident qu'une force généralisée quelconque s'obtient de

$$\overline{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \quad (6.244)$$

- La fonction de partition de N systèmes indépendants s'obtient de

$$Z_{tot} = (Z_1)^N \quad (6.245)$$

où Z_1 est la fonction de partition d'un des systèmes, ou, s'il y a un réservoir de particules, de

$$\Xi_{tot} = (\Xi_1)^N \quad (6.246)$$

- En évaluant la somme sur les énergies entrant dans la fonction de partition dans l'approximation du col, on obtient la connexion suivante entre la thermodynamique et la fonctions de partition

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (6.247)$$

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

- Une preuve analogue et l'utilisation des transformations de Lagendre montre que dans l'ensemble grand canonique

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (6.248)$$

- Les trucs utilisés pour calculer des quantités thermodynamiques à l'aide de dérivées de la fonction de partition sont équivalents à poser les relations précédentes F ou J et les fonctions de partition correspondantes, puis à utiliser les relations thermodynamiques

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (6.249)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (6.250)$$

et

$$E = F + TS \quad (6.251)$$

ou, selon le cas,

$$p = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (6.252)$$

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (6.253)$$

et

$$E = J + TS + \mu N. \quad (6.254)$$

Ces dérivées partielles obtenues de la thermodynamique sont des conséquences de

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (6.255)$$

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (6.256)$$

qui permet de déduire S, p, μ à partir de dérivées partielles de $F(T, V, N)$ ou S, p, N à partir de dérivées partielles de $J(T, V, \mu)$.

- Les valeurs *locales* calculées dans n'importe lequel des ensembles sont identiques. Par exemple, l'énergie moyenne d'un spin et les fluctuations de cette énergie, ou bien dans un gaz parfait la distribution de vitesse d'une particule, sont les mêmes peu importe l'ensemble utilisé. Il en est de même des quantités thermodynamiques, qui sont des valeurs moyennes. Par contre, les fluctuations de l'énergie totale sont différentes dans l'ensemble canonique et dans l'ensemble microcanonique. Il y a des fluctuations de l'énergie totale dans l'ensemble canonique, et pas dans l'ensemble microcanonique. En effet, dans l'ensemble canonique les membres de l'ensemble peuvent échanger de l'énergie avec un réservoir. Ce n'est pas le cas dans l'ensemble microcanonique. Les fluctuations relatives de l'énergie tendent vers zéro dans la limite d'un système infini.
- On peut aussi utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour «dériver» les ensembles. Cette méthode des multiplicateurs de Lagrange est une méthode générale qui permet d'extrémiser une fonction tout en satisfaisant certaines contraintes. Il y a autant de multiplicateurs que de contraintes. Dans cette approche, β joue le rôle d'un multiplicateur de Lagrange. La fonction qui est maximisée est le nombre de façons d'obtenir une occupation donnée des niveaux quantiques dans un ensemble formé d'un grand nombre de systèmes identiques.

6.8 Problèmes

Problème 6.1 : Énergie moyenne d'un système de spins ^a

Soit notre système de spins indépendants habituel, c'est-à-dire N spins $1/2$ de moment magnétique μ dans un champ magnétique externe H . Supposons que ce système est en contact avec un réservoir de chaleur à la température T . Calculez l'énergie moyenne de ce système de spins en fonction de la température et du champ magnétique.

^a. Reif, Prob. 6.2

Problème 6.2 : Modèle microscopique d'une bande élastique ^a

Nous allons considérer dans cet exercice un modèle très grossier d'une bande élastique. On suppose un polymère uni-dimensionnel de N molécules liées ensemble bout à bout. Chaque molécule a une longueur d . L'angle entre les liens successifs peut être 0° ou 180° .

A Montrez en détail que le nombre de combinaisons qui donne la distance entre les extrémités du polymère, $L = 2md$ où m est un entier positif, est

$$\Gamma(N, m) = 2 \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + m\right)! \left(\frac{N}{2} - m\right)!}. \quad (6.257)$$

Vous pouvez supposer que N est pair.

B Pour $m \ll N$, cette expression devient (il n'est pas nécessaire de démontrer ce résultat)

$$\Gamma(N, m) \approx \Gamma(N, 0) \exp(-2m^2/N) \quad (6.258)$$

Trouvez donc l'entropie $S(L, N)$ pour $N \gg 1$ et $L \ll Nd$ en ne négligeant pas le premier terme où L apparaît. Notez que l'entropie ne dépend que de la longueur, et pas de la température.

C À l'aide du résultat précédent, calculez l'énergie libre de Helmholtz $F(T, L)$, qui est le potentiel thermodynamique approprié pour travailler en fonction de la température et de la longueur. On a $E = 0$.

D Trouvez, en fonction de la température, la force nécessaire pour maintenir la longueur de la chaîne à la valeur L lorsque $L \ll Nd$ sachant que

$$dF = -SdT + f dL \quad (6.259)$$

où f est la force et L la longueur. Remarquez que la constante élastique d'une bande élastique a une origine purement entropique dans ce modèle. Vous pourrez vérifier qu'une bande élastique

6. Méthodes de calcul : ensembles canonique et grand canonique

se contracte quand on la chauffe, ce qui est contraire à notre expérience pour les matériaux ordinaires et qui confirme que ce modèle entropique de l'élasticité des polymères a quelque chose à voir avec la réalité!

E Pour un polymère en contact avec un réservoir de chaleur, trouvez la relation entre la force et la longueur, sans faire la simplification mentionnée en (b,d), *i.e.* pour n'importe quelle valeur de L mais pour $N \gg 1$. Notez que pour étudier ce cas, il faut travailler dans un ensemble où c'est la force f qui est fixée et non la longueur. Dans ce cas, la probabilité qu'une molécule pointe dans la direction $+x$ ou $-x$ est proportionnelle à $\exp[-\beta(\varepsilon - fx)]$ où $x = \pm d$ et $\varepsilon = 0$. Ici, f joue le rôle d'un multiplicateur de Lagrange correspondant à la contrainte sur la valeur moyenne de la longueur totale de la chaîne. Faites ce calcul en utilisant les probabilités pour chacun des deux états possibles de chaque molécule et ensuite refaites-le en utilisant la fonction de partition en vous souvenant que maintenant nous avons changé de variables indépendantes. Ceci implique par une transformation de Legendre que le bon potentiel thermodynamique est

$$dG = -SdT - Ldf \quad (6.260)$$

et

$$G(T, f) = -k_B T \ln(Z(T, f))$$

a. Q2011

Problème 6.3 : Impureté de spin $S = 1$

Soit une impureté de spin $S = 1$ dans un semiconducteur. En présence d'un champ magnétique, son énergie peut prendre trois valeurs : $-\mu H$, 0 , et $+\mu H$. En traitant le semiconducteur comme un bain de chaleur

- A** Calculez la fonction de partition pour l'impureté en fonction de $\mu H/k_B T$.
- B** Calculez son énergie moyenne en prenant une dérivée de la fonction de partition.
- C** Calculez les fluctuations d'énergie de l'impureté à partir de la fonction de partition.
- D** Calculez l'énergie libre de Helmholtz de l'impureté.
- E** Obtenez l'entropie de l'impureté à partir de l'énergie libre de Helmholtz.
- F** Calculez son énergie moyenne à partir de l'énergie libre de Helmholtz.

Problème 6.4 : Anomalie de Schottky^a

Le "système à deux niveaux" est un modèle souvent utilisé en physique statistique. On pose un système en contact avec un réservoir de chaleur et dont l'énergie ne peut prendre que deux valeurs, soit ε_1 et ε_2 avec $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

- A** Sans calcul explicite, faites un graphique qualitatif de l'énergie moyenne du système à deux

niveaux en fonction de sa température en expliquant physiquement votre résultat. Près de quelle température l'énergie change-t-elle de sa valeur minimale à sa valeur limite haute température ?

B Utilisant le résultat de a), faites un graphique qualitatif de la chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température.

C Calculez explicitement l'énergie moyenne et la chaleur spécifique $C_V(T)$ de ce système à l'aide de la fonction de partition. On obtient pour la chaleur spécifique

$$C_V(T) = \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\Delta\varepsilon)^2 e^{\Delta\varepsilon/k_B T}}{(e^{\Delta\varepsilon/k_B T} + 1)^2} \quad (6.261)$$

où $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Vérifiez que votre expression a bien le comportement qualitatif obtenu en b).

a. Reif, prob. 6.6

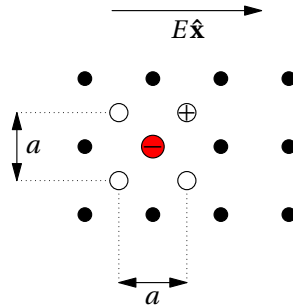


FIGURE 6.1

Polarisation d'un milieu contenant des impuretés.

Problème 6.5 : Polarisation ^a

Voici une version bi-dimensionnelle d'un problème d'intérêt. Un solide à température absolue T contient n impuretés, chargées négativement, par centimètre carré. Ces impuretés remplacent certains des atomes du matériau pur. Le solide est globalement neutre parce que chacun des ions négatifs de charge $-e$ est entouré par un ion positif (disons un noyau d'hydrogène) de charge $+e$. L'ion positif est très petit. Il peut donc se déplacer librement entre quatre positions cristallines équivalentes autour de l'ion négatif. En l'absence d'un champ électrique, l'ion positif pourra donc être trouvé avec la même probabilité sur chacun des quatre sites équidistants de l'impureté négative (voir le diagramme. Le pas du réseau est a).

Supposons qu'un petit champ électrique uniforme E est maintenant appliqué le long de la direction x . Cette situation est illustrée à la figure (6.1). Calculez la polarisation électrique, c'est à dire le moment dipolaire électrique par unité de surface (pour ce problème bidimensionnel) le long de la direction x .

a. Reif, Prob. 6.8

Problème 6.6 : Méthode des multiplicateurs de Lagrange^a

Voici un problème illustrant la généralité de la méthode ainsi que son équivalence à des méthodes plus standards. Supposons qu'une boîte de carton, dont tous les côtés sont rectangulaires, ait quatre côtés et un fond mais pas de dessus. On pose que la surface de carton totale pour faire la boîte est A . En utilisant les surfaces des côtés, A_1 , A_2 , et A_3 comme variables, trouvez les dimensions de la boîte qui donnent un volume extremum en utilisant (*Prenez A_3 pour la surface du fond.*)

A les méthodes habituelles du calcul différentiel, c'est-à-dire en exprimant une des trois surfaces en fonction des deux autres et en minimisant le volume par rapport à ces deux variables restantes.

B En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

a. Reif, prob. 6.12

Problème 6.7 : Interprétation statistique de la désaimantation adiabatique

Considérez un système de spins indépendants ne pouvant prendre que deux orientations dans un champ magnétique. Ces orientations correspondent à des énergies $E = +\mu H$ et $E = -\mu H$. En faisant des graphiques de $P(E)$ dans l'ensemble canonique, expliquez en termes statistiques et physiques les résultats des parties (g) et (h) du problème (5.5) sur la désaimantation adiabatique. Pourquoi la température baisse-t-elle? Pourquoi l'énergie augmente-t-elle en même temps?

Problème 6.8 : L'ensemble grand canonique à l'aide de la méthode des multiplicateurs de Lagrange

En utilisant la méthode de la section (6.3.2), dérivez l'ensemble grand-canonique.

CHAPITRE 7

APPLICATIONS SIMPLES DES ENSEMBLES CANONIQUE ET GRAND CANONIQUE

En pratique, la plupart des calculs microscopiques de la physique statistique partent soit de l'ensemble canonique, soit de l'ensemble grand canonique. Ce dernier ensemble est celui où on laisse fluctuer non seulement l'énergie, mais aussi le nombre de particules.

Le présent chapitre nous permettra de mettre en pratique le formalisme de la fonction de partition vu au chapitre précédent. Nous nous intéresserons au gaz parfait encore une fois, en particulier pour discuter de la limite classique et du paradoxe de Gibbs. Nous démontrerons ensuite un théorème important, le *théorème d'équipartition*, que nous appliquerons au mouvement Brownien, à l'oscillateur harmonique, à la loi de Dulong-Petit pour la chaleur spécifique des solides. Suivra une discussion plus détaillée du paramagnétisme pour des spins plus grands que $1/2$. Finalement, nous conclurons avec une longue analyse de la théorie cinétique des gaz. Cette étude cinétique des gaz est à la base de la mécanique statistique et elle a été développée dès le départ par Maxwell. Pour être rigoureux, il faudrait dériver une équation de transport et introduire le concept de libre parcours moyen, mais nous remettons cet aspect à la session suivante.

À la fin de ce chapitre, vous pourrez dériver les propriétés générales de la fonction de partition et sa relation à l'énergie, l'entropie, utiliser la fonction de partition pour comprendre les gaz parfaits, comprendre le paradoxe de Gibbs et expliquer sa solution, expliquer le domaine d'applicabilité de la limite classique de la physique statistique, comprendre et appliquer le théorème d'équipartition, connaître le modèle d'Einstein pour la chaleur spécifique des solides, comprendre le paramagnétisme pour un spin S général avec la fonction de partition, calculer la courbe de saturation de l'oxygène dans l'hémoglobine à l'aide de l'ensemble grand canonique, dériver la distribution de Maxwell, connaître la différence entre vitesse moyenne, vitesse la plus probable et vitesse rms, expliquer l'effusion et l'origine cinétique de la pression. Vous pourrez donc, par exemple, calculer valeurs moyennes et fluctuations pour des situations physiques reliées au paramagnétisme ou aux gaz parfaits à l'aide de la fonction de partition et de la distribution de Maxwell et calculer des quantités physiques comme la vitesse moyenne, la pression, à l'aide de raisonnements de type cinétique.

7.1 Approche générale

Résumons¹ ici les conclusions du chapitre précédent. Si un système est en contact avec un réservoir de chaleur, toutes les prédictions statistiques sur ce système peuvent être obtenues à l'aide de la distribution canonique qui nous donne la probabilité qu'un état microscopique r donné soit occupé

$$P_r(T, V) = \frac{e^{-\beta E_r(V)}}{\sum_r e^{-\beta E_r(V)}} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (7.1)$$

Remarque 7.1. Dans le cas d'un système de spin sans interaction, on peut avoir une dépendance sur le champ magnétique H plutôt que sur V .

Si on ne s'intéresse qu'aux propriétés thermodynamiques, alors tous les ensembles sont équivalents et l'ensemble canonique constitue l'ensemble le plus commode pour faire des calculs. La simplicité d'utilisation de l'ensemble canonique tient au fait que le calcul des valeurs moyennes peut être fait sans se restreindre aux niveaux microscopiques ayant une énergie donnée comme dans le cas de l'ensemble microcanonique. Le calcul des états quantiques se fait normalement à volume fixe.

Pour calculer les quantités thermodynamiques dans l'ensemble canonique, la «recette» est la suivante. On calcule d'abord la fonction de partition

$$Z(T, V) = \sum_r e^{-\beta E_r(V)} \quad (7.2)$$

ce qui nous donne immédiatement l'énergie libre de Helmholtz

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V) \quad (7.3)$$

De là la relation

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.4)$$

nous permet d'obtenir l'entropie et la pression

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (7.5)$$

$$p(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (7.6)$$

puis de calculer l'énergie par simple addition

$$E(T, V) = F(T, V) + TS(T, V) \quad (7.7)$$

La fonction de partition permet aussi de calculer les fluctuations. En effet, nous avons vu que les fluctuations d'énergie se calculent par simple dérivée de la fonction de partition

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \ln Z(T, V)}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_V = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \quad (7.8)$$

$$= k_B T^2 C_V \quad (7.9)$$

Par le fait même nous apprenons que les fluctuations sont reliées à une *fonction de réponse*, la capacité calorifique.

1. Reif, Sec. 7.1

Remarque 7.2. Dans le cas présent une fonction de réponse C_V est reliée aux fluctuations d'énergie, mais dans le cas plus général, on aura aussi des quantités typiquement dissipatives, tel la résistance, qui sont reliées à des fluctuations (de tension par exemple). C'est le contenu du théorème de fluctuation-dissipation.

Dans l'approximation classique, l'énergie dépend de f coordonnées généralisées et des moments conjugués correspondants

$$E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (7.10)$$

La somme sur tous les états se fait en sommant sur toutes les cellules de l'espace des phases. La taille d'une cellule de l'espace des phases est

$$(dq_1, dq_2, \dots, dq_f; dp_1, dp_2, \dots, dp_f) \quad (7.11)$$

alors que le nombre d'états correspondant à une cellule de cette taille est

$$\frac{(dq_1, dq_2, \dots, dq_f; dp_1, dp_2, \dots, dp_f)}{h_0^f} \quad (7.12)$$

En mécanique classique, la valeur de h_0 est arbitraire, mais nous savons par expérience que le calcul quantique donnera la même limite classique que le calcul que nous faisons ici si on prend h_0 égal à la constante de Planck h . De plus, il faut tenir compte du fait que les particules sont indiscernables. Donc, s'il y a N particules *identiques*, la fonction de partition Éq.(7.2) devient dans la limite classique

$$Z(T, V) = \frac{1}{N! h_0^f} \int \dots \int e^{-\beta E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)} dq_1, dq_2, \dots, dq_f; dp_1, dp_2, \dots, dp_f \quad (7.13)$$

Remarque 7.3. *Particules identiques* : Le $N!$ que nous introduisons ici est un nouveau concept. En mécanique quantique, il est vraiment impossible de distinguer un électron d'un autre. Ils n'ont pas de numéros! De même, pour un assemblage d'atomes dans leur état fondamental, comme par exemple des atomes d'hélium dans leur état $1s$ à basse température, il est impossible de les perturber « un peu » pour les différencier. La mécanique quantique exige un minimum d'énergie.² La différence entre particules identiques et particules non-identiques est donc beaucoup plus claire en mécanique quantique qu'en mécanique classique où on imagine toujours pouvoir faire la différence entre deux électrons! C'est le fait que les particules soient identiques qui force l'introduction du $N!$. Nous verrons que sans ce facteur, nous rencontrons le paradoxe de Gibbs. N'oubliez pas que dans sa forme quantique, Éq.(7.2) la fonction de partition n'a pas besoin du $N!$. Les états quantiques sont construits pour tenir compte explicitement de l'indiscernabilité des particules.

Remarque 7.4. L'interprétation de

$$\frac{(dq_1, dq_2, \dots, dq_f; dp_1, dp_2, \dots, dp_f)}{h_0^f} \quad (7.14)$$

comme comptant le nombre d'états contenus dans une cellule de l'espace des phases rend la connexion entre l'intégrale (dans le cas classique) et la somme (dans le cas quantique) assez claire.

2. Reif, p.245

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

Ce qui rend difficile le calcul de la fonction de partition est, bien évidemment, la présence d'interactions entre les particules. Dans ce chapitre, nous traiterons des cas simples où il n'y a justement pas d'interaction. Tous les calculs qui se font cependant dans la «vraie vie» incluent la présence d'interactions. Ce sont les interactions qui produisent par exemple les transitions de phase, ou qui permettent aux processus Joule-Thomson de fonctionner, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Pour pouvoir faire les calculs en présence d'interactions, il faut développer de nouvelles approches, comme les approches perturbatives, ou les approches auto-cohérentes (champ moyen) ou les approches du groupe de renormalisation, ou les simulations numériques. Ce qu'il est important de noter ici c'est que bien que les calculs puissent être difficiles en pratique, en principe tous les problèmes thermodynamiques se réduisent au calcul de la fonction de partition. Dans l'ensemble grand-canonique, on permet au nombre de particules de fluctuer. Il y a aussi d'autres ensembles comme l'ensemble isotherme-isobare. Mis à part l'étude d'autres ensembles, vous n'aurez jamais à réapprendre une approche plus fondamentale que celle des diverses fonctions de partitions correspondantes!

Avant de procéder aux calculs, nous notons deux propriétés importantes de la fonction de partition.

Bien que la fonction de partition dépende du choix du zéro d'énergie, la température, les forces généralisées et l'entropie sont indépendantes de ce zéro.

Preuve : Soit

$$Z' = \sum_r e^{-\beta(E_r + \epsilon_0)} = e^{-\beta\epsilon_0} Z \quad (7.15)$$

où ϵ_0 représente le choix arbitraire du zéro d'énergie. On a alors que

$$\ln Z'(T, V) = \ln Z(T, V) - \beta\epsilon_0 \quad (7.16)$$

L'énergie libre est changée

$$F' = -k_B T \ln Z'(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V) + \epsilon_0 = F + \epsilon_0$$

mais toutes les dérivées de l'énergie libre, comme entropie et pression, sont inchangées. Par exemple, l'entropie

$$S' = -\frac{\partial F'(T, V)}{\partial T} = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} = S \quad (7.17)$$

est invariante car ϵ_0 est une constante dont la dérivée s'annule. Par contre, le zéro d'énergie intervient évidemment dans la valeur de l'énergie

$$E' = F' + TS = F + TS + \epsilon_0 = E + \epsilon_0. \quad (7.18)$$

C.Q.F.D. On peut aussi obtenir les résultats précédents à l'aide de

$$\overline{E}' = -\frac{\partial \ln Z'(T, V)}{\partial \beta} = \overline{E} + \epsilon_0 \quad (7.19)$$

et de

$$S'(T, V) = \frac{-F' + \overline{E}'}{T} = S(T, V) \quad (7.20)$$

où le ϵ_0 s'annule. L'entropie, qui compte le nombre d'états accessibles, ne peut pas dépendre du zéro d'énergie.

L'autre propriété importante de la fonction de partition que nous utiliserons souvent est la suivante

Si l'énergie totale d'un système peut s'écrire comme une somme des énergies de différents sous-systèmes ou de différents degrés de liberté, alors la fonction de partition est le produit des fonctions de partition de chacun de ces sous-systèmes ou différents degrés de liberté.

Par exemple, si l'énergie totale peut s'écrire comme une somme de l'énergie cinétique de translation plus l'énergie de rotation, alors la fonction de partition est le produit des fonctions de partitions pour chacun de ces degrés de liberté séparément. Nous avons déjà présenté la preuve au chapitre précédent en parlant du cas où l'énergie est la somme des énergies de différents sous-systèmes. La généralisation à différents degrés de liberté plutôt qu'à différents sous-systèmes est évidente.

7.2 Le gaz parfait

Nous avons déjà obtenu les propriétés du gaz parfait en utilisant l'ensemble microcanonique. Ce calcul devient beaucoup plus simple dans l'ensemble canonique principalement parce que lorsqu'il n'y a pas d'interaction, la fonction de partition de l'ensemble des molécules est simplement le produit des fonctions de partition pour chaque molécule individuellement. Dans l'ensemble microcanonique, il fallait tenir compte de la contrainte que l'énergie totale était une constante, ce qui rendait les coordonnées des différentes particules interdépendantes! Nous retrouverons toute la thermodynamique des gaz parfaits et nous verrons en même temps l'importance du facteur $1/N!$ lorsque nous calculerons l'entropie. Comme vous connaissez maintenant un peu plus de mécanique quantique, nous pourrions aussi discuter de la limite de validité de la limite classique.

7.2.1 Calcul de la fonction de partition³

Soit un système composé de N atomes identiques. L'énergie totale s'écrit

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique et le second l'énergie potentielle. Utilisant notre recette classique pour la fonction de partition, nous devons calculer, avec $3N$ degrés de liberté,

$$Z(T, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N \times \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \right) \right] \quad (7.21)$$

Cette expression factorise en une partie spatiale et une partie cinétique

$$Z(T, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \exp[-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)]$$

3. Reif, Sec. 7.2

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

$$\times \int \dots \int d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right] \quad (7.22)$$

La partie énergie cinétique peut s'évaluer exactement. En effet, on peut écrire

$$\int \dots \int d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right] = \left[\int d^3 p \exp \left(-\beta \frac{p^2}{2m} \right) \right]^N \quad (7.23)$$

Nos connaissances sur la gaussienne nous arrivent à point :

$$\int d^3 p \exp \left(-\beta \frac{p^2}{2m} \right) = \int d p_x \exp \left(-\beta \frac{p_x^2}{2m} \right) \quad (7.24)$$

$$\times \int d p_y \exp \left(-\beta \frac{p_y^2}{2m} \right) \int d p_z \exp \left(-\beta \frac{p_z^2}{2m} \right) \\ = \left[\int d p_x \exp \left(-\beta \frac{p_x^2}{2m} \right) \right]^3 \quad (7.25)$$

$$= \left[\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right]^3. \quad (7.26)$$

Dans le cas général d'un gaz classique, la fonction de partition s'écrit donc sous la forme

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N \\ \times \int \dots \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \exp[-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)] \quad (7.27)$$

Lorsque l'énergie potentielle dépend de la position relative des atomes, comme c'est généralement le cas, l'intégrale sur les coordonnées spatiales est difficile à faire. Il y a simplification lorsque l'énergie potentielle dépend des coordonnées d'une particule à la fois, comme c'est le cas par exemple dans un champ gravitationnel uniforme

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N m g z_i \quad (7.28)$$

Dans ce cas,

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N \left[\int d^3 r \exp(-\beta m g z) \right]^N. \quad (7.29)$$

Considérons maintenant le cas le plus simple, soit celui du gaz parfait dans un contenant sans champ gravitationnel. La présence des murs d'un contenant peut se représenter sous la forme d'un potentiel à une particule

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N u(r_i) \quad (7.30)$$

où

$$u(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_i \text{ est à l'intérieur du contenant} \\ \infty & \text{si } r_i \text{ est à l'extérieur du contenant} \end{cases} \quad (7.31)$$

Évidemment, ce potentiel rend l'exponentielle $\exp(-\beta \sum_{i=1}^N u(r_i))$ égale à zéro si une des particules est à l'extérieur du contenant et égale à l'unité si elles sont toutes à l'intérieur. Dans ce cas, l'intégrale sur la partie spatiale devient simplement égale au volume V , de telle sorte que

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \left[\int d^3r \exp(-\beta u(r)) \right] \right)^N \quad (7.32)$$

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N \quad (7.33)$$

et de là, en utilisant la formule de Stirling, $\ln N! \simeq N \ln N - N$ nous pouvons écrire l'énergie libre de Helmholtz,

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V) \quad (7.34)$$

$$= -k_B T \left[-N \ln N + N + N \ln \left((2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{h^3} \right) \right]. \quad (7.35)$$

Plus simplement, on écrit

$$F(T, V) = -N k_B T \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] - N k_B T \quad (7.36)$$

qui nous permet de voir que l'énergie libre a les unités d'énergie et que l'argument du logarithme n'a pas d'unités car

$$k_B T \propto \text{énergie} \propto k g \left[\frac{m}{s} \right]^2 \quad (7.37)$$

$$2\pi m k_B T \propto \left[k g \frac{m}{s} \right]^2 \quad (7.38)$$

$$(2\pi m k_B T)^{3/2} = \left[k g \frac{m}{s} \right]^3 \quad (7.39)$$

$$\frac{V}{N} \propto [m^3] \quad (7.40)$$

$$h^3 \propto (p \times x)^3 \propto \left[k g \frac{m}{s} m \right]^3 \quad (7.41)$$

Remarque 7.5. Remarquons que le résultat ci-dessus pour l'énergie libre, Éq.(7.36) coïncide avec celui trouvé au chapitre 5, Éq.(5.172), en utilisant la transformation de Legendre. Sauf que maintenant on connaît la valeur de la constante σ_0 qui apparaissait comme inconnue dans ce chapitre.

Remarque 7.6. Il est fondamental de remarquer que le facteur $1/N$ dans l'argument du logarithme vient directement du $N!$ dans la définition de la fonction de partition. Sans ce facteur, l'énergie libre aurait été proportionnelle à $N \ln V$ plutôt qu'à $N \ln(V/N)$, ce qui veut dire qu'en doublant le volume et le nombre de particules en même temps, l'énergie libre n'aurait pas doublé comme le prédit le fait qu'elle soit une quantité extensive. En d'autres mots nous aurions rencontré le paradoxe de Gibbs, que nous décrirons un peu plus bas. Auparavant, vérifions bien que nous retrouvons les propriétés du gaz parfait.

7.2.2 Propriétés thermodynamiques : à l'aide de $F(T, V)$ on retrouve les résultats connus pour pression, énergie interne et la loi de *Sackur-Tetrode* pour l'entropie⁴

Ayant obtenu l'énergie libre de Helmholtz, Éq.(7.36) nous avons maintenant le pied à l'étrier. Toute la thermodynamique du gaz parfait se déduit en prenant des dérivées partielles. Les équations de base,

$$F = E - TS \quad (7.42)$$

et

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.43)$$

ou bien les formules que nous avons déduites pour évaluer des moyennes à partir de la fonction de partition, nous donnent le moyen de calculer pression, entropie et énergie. Allons-y sans nous gêner.

— D'abord la pression,

$$p(T, V) = -\left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V}\right)_T \quad (7.44)$$

$$= \left(\frac{\partial \left(Nk_B T \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{Nh^3}\right] + Nk_B T\right)}{\partial V}\right)_T \quad (7.45)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} \quad (7.46)$$

qui est bien celle donnée par la loi de Boyle-Mariotte.

— Le calcul de l'entropie se fait lui aussi par une simple dérivée

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T}\right)_V \quad (7.47)$$

$$= \left(\frac{\partial \left(Nk_B T \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{Nh^3}\right] + Nk_B T\right)}{\partial T}\right)_V \quad (7.48)$$

$$= Nk_B \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{Nh^3}\right] \quad (7.49)$$

$$+ Nk_B + \frac{3}{2} Nk_B T \frac{\partial \ln T}{\partial T} \quad (7.50)$$

$$S(T, V) = Nk_B \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{Nh^3}\right] + \frac{5}{2} Nk_B \quad (7.51)$$

Ce dernier résultat s'appelle la *loi de Sackur-Tetrode*. Notez qu'on retrouve bien le résultat trouvé au chapitre six sur une base purement thermodynamique, c'est-à-dire

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right) \quad (7.52)$$

4. Reif, Sec. 7.2, 7.3

— Le seul problème avec notre résultat est que

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = -\infty \quad (7.53)$$

ce qui est en contradiction avec la troisième loi de la thermodynamique. Cela ne devrait pas trop nous inquiéter puisque, comme nous l'avons déjà mentionné, à basse température le gaz parfait devient soit un gaz parfait de fermions ou un gaz parfait de bosons, qui eux satisfont la troisième loi de la thermodynamique parce qu'ils obéissent à la mécanique quantique, qui après tout est à la base de cette loi!

— Il ne nous reste plus que l'énergie à trouver, ce qui se fait facilement avec la dernière formule que nous venons d'obtenir et avec l'expression pour l'énergie libre Éq.(7.36)

$$E(T, V) = F(T, V) + TS(T, V) \quad (7.54)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \quad (7.55)$$

Nous retrouvons ainsi tous les résultats obtenus précédemment, dont le fait que l'énergie est indépendante du volume et le fait que la capacité calorifique est donnée par

$$C_V(T, V) = \left(\frac{\partial E(T, V)}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (7.56)$$

et la chaleur spécifique molaire par

$$c_V = \frac{C_V(T, V)}{\nu} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{\nu} = \frac{3}{2} R \quad (7.57)$$

Remarque 7.7. La loi de Sackur-Tetrode a été obtenue théoriquement et par comparaison avec des expériences sur la pression de vapeur du mercure et sur l'équilibre des réactions chimiques bien avant que ses fondements quantiques ne soient connus. L'explication de la loi de Sackur-Tetrode a été un grand défi pour la physique théorique et plusieurs essais infructueux d'explication apparurent au début du vingtième siècle.⁵ À partir de données thermodynamiques comme la chaleur spécifique prise à partir de $T \rightarrow 0$ et les chaleurs latentes de transition, on peut en principe obtenir la valeur absolue de l'entropie par intégration. Par exemple, on peut montrer que la chaleur spécifique des solides tend vers zéro à $T = 0$ comme T^3 ce qui permet d'extrapoler cette chaleur spécifique jusqu'à $T = 0$. Cela permet d'obtenir la valeur expérimentale de l'entropie en intégrant la chaleur spécifique à pression et nombre de particules constantes à partir de $T = 0$ et en tenant compte des chaleurs latentes de fonte à T_f et d'ébullition à T_e :

$$S(T, p, N) = \int_0^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT + \frac{Q_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p(T)}{T} dT + \frac{Q_e}{T_e}. \quad (7.58)$$

Cette quantité doit être égale à l'entropie de Sackur Tetrode. Notez qu'il faut remplacer V/N par $k_B T/p$ puisque le résultat précédent est obtenu à pression constante. Cet exercice expérimental pour le néon à 27.2K et à la pression atmosphérique donne $S = 96.40 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. L'entropie calculée à partir de la loi de Sackur-Tetrode donne $S = 96.45 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Le désaccord n'est pas surprenant

5. Kittel, » Thermal Physics», 1980, p.165.

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

étant donnée toutes les étapes expérimentales. Cette comparaison pour différents gaz donne⁶ :

Entropie en $J/(mol \cdot K)$			
Gaz	$T_{bulition}$	Expérience	Théorie
Ne	27.2	96.40	96.45
Ar	87.29	129.75	129.24
Kr	119.93	144.56	145.06

Remarque 7.8. Cette loi a été trouvée en 1911 par Otto Sackur à 31 ans, un jeune physico-chimiste à l'Université de Breslau et par Hugo Tetrode qui avait alors 17 ans. Tetrode était le fils surdoué du président de la banque nationale Hollandaise. Il était assez effacé et n'est pas vraiment entré en contact avec d'autres physiciens, malgré le fait que même Einstein et Ehrenfest se soient présentés à sa porte. Il a envoyé sa bonne leur dire qu'il ne pouvait les rencontrer. Il est mort à 31 ans de tuberculose. Sackur a travaillé sous Fritz Haber à Berlin. Ce dernier, célèbre chimiste, a gagné le prix Nobel pour la synthèse de l'ammoniaque mais a perdu en réputation à cause de son travail sur les gaz toxiques pour les champs de bataille pendant la première guerre mondiale. Sackur est mort trois ans après sa découverte de 1911 d'une explosion dans un des laboratoires de Haber. L'épouse de Haber, qui ne pouvait accepter sur une base morale le travail de son mari est devenue inconsolable suite à la mort de Sackur qu'elle voyait comme ayant été forcé de travailler sur un projet immoral. Désespérée, elle s'est finalement suicidée avec le pistolet de fonction de Haber, complétant ainsi une tragédie aux accents Shakespeariens. Sackur et Tetrode sont morts jeunes, victimes des fléaux de leur temps, la guerre et la tuberculose. Comme Boltzmann ils ont laissé comme épitaphe une équation qui les unit. (APS News, automne 2009).

Remarque 7.9. La loi de Sackur-Tetrode est remarquable car elle fait intervenir la constante de Planck. Elle a démontré, plus de dix ans avant Schrödinger et Heisenberg, que cette constante était présente partout en physique statistique. Elle n'avait été auparavant associée uniquement aux photons par Planck et aux phonons par Einstein.⁷

7.2.3 Si on ne tient pas compte correctement du nombre de particules et de leur indiscernabilité, l'entropie semble diminuer lorsqu'on sépare un système à l'équilibre en deux. C'est le paradoxe de Gibbs⁸

Considérons une boîte divisée en deux parties de taille identique contenant chacune un gaz parfait qui est différent de celui situé de l'autre côté. L'un des gaz a une masse m_1 et l'autre une masse m_2 . Les deux gaz sont cependant à la même température T et à la même densité $n = N/V$. Utilisant l'équation d'état ils sont à la même pression. L'entropie totale du système est alors

$$S_1(T, V, N) + S_2(T, V, N) = N k_B \ln \left[(2\pi m_1 k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B \\ + N k_B \ln \left[(2\pi m_2 k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B$$

6. Landolt Börnstein, 6^{ème} édition, Vol. 2, partie 4, p.394-399. Cité par Kittel, » Thermal Physics», p.168.

7. Walter Grimus, Ann. Phys. **525**, A32-A35 (2013).

8. Reif, Sec. 7.3

Maintenant, enlevons la paroi entre les deux gaz. Chacun des gaz occupe alors un volume deux fois plus grand et l'entropie totale devient

$$S'_1(T, 2V, N) + S'_2(T, 2V, N) = N k_B \ln \left[(2\pi m_1 k_B T)^{3/2} \frac{2V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B \\ + N k_B \ln \left[(2\pi m_2 k_B T)^{3/2} \frac{2V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B$$

Le changement d'entropie dans le processus d'enlever la paroi séparant les deux gaz est donc

$$\Delta S = S' - S = 2N k_B \ln 2 = k_B \ln 2^{2N} \quad (7.59)$$

Ce changement d'entropie s'appelle l'entropie de mélange. Il est clair que le fait d'enlever la paroi constitue un processus irréversible.

Remarque 7.10. Notez que la forme $k_B \ln 2^{2N}$ suggère l'origine de l'entropie de mélange. Chacune des molécules peut maintenant se trouver à gauche ou à droite, ce qui double son nombre d'états accessibles. Comme il a $2N$ molécules, le nombre total d'états accessibles est augmenté d'un facteur 2^{2N} . Ceci correspond à un terme $k_B \ln 2^{2N}$ pour l'entropie totale.

Par contre, si les gaz des deux côtés avaient été identiques au départ, le fait de remettre la paroi nous aurait ramené à l'état initial macroscopique. Dans ce cas donc, il ne peut pas y avoir d'entropie de mélange. Le processus est réversible, en contradiction avec la formule pour l'entropie de mélange Éq.(7.59). C'est cette contradiction qui constitue le paradoxe de Gibbs.

Voyons comment éviter ce paradoxe lorsqu'on connaît la bonne formule pour l'entropie. Si les masses sont identiques, l'entropie avant d'enlever la paroi s'écrit

$$S_1(T, V, N) + S_2(T, V, N) = 2 \left\{ N k_B \ln \left[(2\pi m_1 k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B \right\} \quad (7.60)$$

ce qui est exactement la même valeur que l'entropie après qu'on ait enlevé la paroi

$$S(T, 2V, 2N) = 2N k_B \ln \left[(2\pi m_1 k_B T)^{3/2} \frac{2V}{2N h^3} \right] + \frac{5}{2} 2N k_B \quad (7.61)$$

puisque le gaz est à la même densité et à la même température (Si la paroi est remise, il n'y a aucune mesure pouvant permettre de savoir qu'elle a déjà été enlevée).

Nous n'aurions pas trouvé que l'entropie restait inchangée lorsque les deux côtés sont identiques au départ si l'entropie n'avait pas été une fonction extensive. En effet, supposons que nous n'ayons pas tenu compte du $1/N!$ au départ et qu'on se retrouve avec V plutôt que (V/N) dans l'expression de l'entropie. Dans ce cas,

$$S_1(T, V, N) + S_2(T, V, N) = 2N k_B \ln V + cte \quad (7.62)$$

avant d'enlever la paroi, et

$$S(T, 2V, 2N) = 2N k_B \ln 2V + cte \quad (7.63)$$

après avoir enlevé la paroi, ce qui correspond à un changement non physique d'entropie.

Remarque 7.11. Ce paradoxe pour les entropies non-extensives avait été remarqué par Gibbs au chapitre seize de son livre de 1902. Il était arrivé à ce problème en essayant d'établir la connexion entre sa mécanique statistique et la thermodynamique. Il lui manquait le facteur $N!$ car il ne connaissait pas la mécanique quantique et le principe d'indiscernabilité des particules identiques.

Remarque 7.12. En mécanique classique on peut imaginer changer graduellement la différence entre deux sortes de molécules de gaz jusqu'à ce qu'elles deviennent identiques. Il est alors difficile de comprendre pourquoi l'entropie de mélange passe de façon discontinue d'une valeur finie à une valeur nulle. C'est encore une fois la mécanique quantique qui nous tire du pétrin puisqu'en mécanique quantique il est impossible de changer un atome d'hydrogène en atome d'hélium de façon continue. La différence entre particules identiques et particules différentes est sans ambiguïté.

7.2.4 La limite classique pour un gaz parfait est valable lorsque la longueur thermique de de Broglie est plus petite que la séparation entre les molécules⁹

Nous nous interrogeons ici sur le domaine d'applicabilité de la limite classique. Nous verrons que dans un gaz à la température et la pression ambiante, nous sommes parfaitement justifiés de négliger les effets quantiques. Ce n'est cependant pas du tout le cas pour les électrons dans un métal. Nous introduirons le concept physique fondamental de longueur d'onde thermique de de Broglie. Cette quantité représente l'incertitude quantique sur la position d'un atome lorsque son énergie est donnée par l'énergie thermique.

Procédons systématiquement. Le principe d'incertitude de Heisenberg détermine là où la mécanique quantique s'applique. En effet, alors qu'en mécanique classique nous supposons qu'il est en principe possible de trouver position et quantité de mouvement avec une précision infinie, nous savons que la mécanique quantique ne nous permet pas de déterminer à la fois la position et la quantité de mouvement avec une précision plus grande que

$$\Delta q \Delta p \gtrsim h \quad (7.64)$$

Pour que l'approximation classique s'applique quand même, il suffit tout simplement que l'incertitude quantique sur la position Δq soit beaucoup plus petite que la séparation moyenne entre les particules. Pour trouver quand cette condition est réalisée, on remarque d'abord que la séparation moyenne ℓ_1 des particules dans une boîte cubique est simplement donnée par

$$\ell_1 \simeq \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad (7.65)$$

alors que l'incertitude quantique sur la position est nécessairement plus grande que

$$\Delta q \gtrsim \frac{h}{\Delta p} \quad (7.66)$$

Pour estimer l'étendue du paquet d'onde quantique, il est raisonnable d'utiliser

$$\Delta q \simeq \frac{h}{\Delta p} \simeq \lambda \quad (7.67)$$

9. Reif, Sec. 7.4

ce qui reproduit la formule de de Broglie pour la longueur d'onde λ . La condition de validité de la mécanique classique est donc

$$\left(\lambda \simeq \frac{h}{\Delta p}\right) \ll \left(\ell_1 \simeq \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}\right) \quad (7.68)$$

Il ne nous reste plus qu'à trouver Δp . Pour cette incertitude, nous utiliserons tout simplement l'incertitude sur la quantité de mouvement causée par le mouvement thermique. C'est de là que vient le nom de "longueur d'onde de de Broglie thermique". Se souvenant que Δp représente l'incertitude sur la quantité de mouvement dans une seule direction (disons x) on a

$$\Delta p = \sqrt{p_x^2 - \bar{p}_x^2} = \sqrt{p_x^2} = \sqrt{2m \frac{\bar{\epsilon}}{3}} \quad (7.69)$$

où $\bar{\epsilon}$ est l'énergie cinétique moyenne d'un atome

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k_B T \quad (7.70)$$

Substituant ces résultats dans notre inégalité ci-dessus, nous obtenons que la limite classique sera valide lorsque

$$\frac{h}{\sqrt{m k_B T}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (7.71)$$

L'approximation classique est donc valable à faible densité ou à haute température. On définit la longueur d'onde de de Broglie thermique ainsi

$$\lambda_{th} \equiv \frac{h}{\sqrt{m k_B T}} \quad (7.72)$$

Remarque 7.13. Dans ces estimés, les coefficients numériques ($2/3, \pi, \dots$) n'ont pas vraiment d'importance. La définition de la longueur d'onde thermique de de Broglie par exemple varie d'un auteur à l'autre. Par exemple, la définition alternative $\lambda'_{th} \equiv h / \sqrt{2\pi m k_B T}$ a l'avantage de permettre de réécrire l'équation de Sackur-Tetrode pour l'entropie, Éq. (7.51) sous la forme, $S(T, V) = N k_B \ln \left[\frac{V/N}{(\lambda'_{th})^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B$. L'argument du logarithme a alors l'interprétation physiquement satisfaisante d'être la valeur du volume par particule (V/N) mesuré en unités du volume quantique $(\lambda'_{th})^3$. Nous reviendrons sur cette interprétation un peu plus bas.

Remarque 7.14. Il peut paraître bizarre d'estimer Δp à l'aide d'une formule classique et de substituer ce résultat dans une relation d'incertitude qui est purement quantique. Cela devient plus naturel lorsqu'on remarque que l'incertitude quantique $\sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}$ est en fait proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne $\sqrt{2m \frac{\bar{\epsilon}}{3}}$. Lorsque $h/\Delta p \ll (V/N)^{1/3}$ alors effectivement la mécanique classique est valable et le résultat $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ peut être utilisé dans le calcul de Δp . Lorsque $h/\Delta p \sim (V/N)^{1/3}$ alors l'estimé $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ n'est plus valable mais il est normal que notre formule pour la perte de validité de la limite classique ne soit qu'approximative puisque le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique est évidemment graduel.

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

Les estimés numériques pour la validité de la limite classique montrent que l'atmosphère terrestre peut être décrit dans cette limite

Pour un gaz aux conditions ambiantes, on peut estimer le critère de validité de la façon suivante.

$$p = 760 \text{ mm de Hg} \approx 10^6 \text{ dynes/cm}^2 = 10^5 \text{ N/m}^2 = 100 \text{ kPa} \quad (7.73)$$

$$T = 300 \text{ K} \rightarrow k_B T = 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \text{ J} \approx 4.4 \times 10^{-21} \text{ J} \quad (7.74)$$

Pour la masse, nous prendrons celle de l'hélium soit environ 4g par mole

$$m = \frac{4}{6 \times 10^{23}} \text{ g} \approx 7 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (7.75)$$

À partir de ces résultats nous avons tout ce que nous voulons car l'équation d'état nous donne la densité

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \frac{10^5}{4 \times 10^{-21}} \text{ m}^{-3} = 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} = 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (7.76)$$

De là nous trouvons la distance moyenne entre particules

$$\ell_1 \approx \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = 3.4 \times 10^{-9} \text{ m} = 3.4 \text{ nm} \quad (7.77)$$

alors que la longueur d'onde de de Broglie thermique prend la valeur

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{m k_B T}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{7 \times 10^{-27} \times 4 \times 10^{-21}}} \text{ m} \quad (7.78)$$

$$= 12 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.12 \text{ nm} \quad (7.79)$$

ce qui est de l'ordre de grandeur de la taille d'un atome, soit $10^{-8} \text{ cm} = 0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$. La condition que nous cherchions à satisfaire l'est donc amplement puisque

$$\frac{\ell_1}{\lambda_{th}} \approx \frac{3.4}{0.12} \approx 28 \quad (7.80)$$

L'approximation classique sera encore meilleure pour les gaz comme l'azote qui sont plus lourds et ont donc une longueur d'onde thermique plus petite.

L'entropie de Sackur-Tetrode devient négative lorsqu'on atteint la limite de validité de l'approximation classique

Il y a une autre façon de retrouver la limite de validité de l'approximation classique. Comme nous avons utilisé h^{3N} pour le volume d'une cellule de l'espace des phases, la formule que nous avons trouvée pour l'entropie est exactement celle que nous retrouverons en prenant la limite classique soit pour un gaz de fermions, ou soit pour un gaz de bosons. Réécrivons le résultat que nous avons obtenu, la loi de Sackur-Tetrode, à l'aide de la longueur d'onde thermique

$$S(T, V) = N k_B \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V/N}{n h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B \quad (7.81)$$

$$= N k_B \ln \left[(2\pi)^{3/2} \frac{(m k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} N k_B \quad (7.82)$$

$$= N k_B \ln \left[\frac{1}{\lambda_{th}^3} \frac{V}{N} \right] + N k_B \left[\frac{5}{2} + \ln(2\pi)^{3/2} \right] \quad (7.83)$$

La quantité $1/\lambda_{th}^3$ a les dimensions d'un volume, que nous appellerons « volume quantique thermique ». On voit que cette expression pour l'entropie a une interprétation intéressante puisque, mis à part la constante, elle est proportionnelle à

$$S(T, V) \simeq k_B \ln \left[\frac{V/N}{\lambda_{th}^3} \right]^N \quad (7.84)$$

C'est comme si le nombre d'états accessibles était donné par

$$\Omega = \exp(S/k_B) \simeq \left[\frac{v}{\lambda_{th}^3} \right]^N \quad (7.85)$$

où $v = V/N = \ell_1^3$ est le volume par particule. En d'autres mots, c'est comme si chaque particule avait à sa disposition un nombre d'états accessibles qui est égal à v/λ_{th}^3 c'est-à-dire égal au nombre de fois qu'un volume thermique quantique λ_{th}^3 entre dans le volume moyen v qui est disponible à cette particule. Dans ce cas, N particules indépendantes ont $(v/\lambda_{th}^3)^N$ états accessibles. Lorsque le volume par particule devient plus petit que le volume thermique quantique λ_{th}^3 cet argument ne tient plus. Le nombre d'états accessibles devient plus petit que l'unité et l'entropie devient négative! C'est la limite de validité de l'approximation classique.

Remarque 7.15. *En un certain sens, le principe d'incertitude apparaît déjà dans l'équation de Sackur Tétrode bien avant sa découverte par Heisenberg puisqu'on voit qu'il y a un volume minimal quantique qui dépend inversement du cube de l'incertitude sur la quantité de mouvement.*

7.3 Le théorème d'équipartition

Le théorème d'équipartition s'applique seulement dans la limite classique. Il est très utile pour obtenir les chaleurs spécifiques, mais il a mené à certains problèmes historiquement puisqu'il démontre que la chaleur spécifique d'une molécule diatomique n'est pas $5R/2$ comme on trouve expérimentalement! Comme nous l'avons déjà souvent mentionné, c'est la mécanique quantique qui nous sauve! Nous commençons par démontrer le théorème, puis nous exposons des exemples simples d'applications.

7.3.1 Preuve du théorème d'équipartition¹⁰

Énonçons d'abord le théorème.

Théorème d'équipartition : En mécanique statistique *classique*, chaque coordonnée généralisée et chaque moment conjugué (quantité de mouvement) entrant quadratiquement dans l'expression pour l'énergie, donne une contribution de $\frac{1}{2} k_B T$ à l'énergie totale.

Preuve : Faisons d'abord la preuve pour le cas où une seule coordonnée généralisée satisfait les conditions du théorème. Soit

$$E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) = a_1 q_1^2 + E(q_2, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) \quad (7.86)$$

alors la fonction de partition s'écrit

$$Z = \frac{1}{N! h^f} \int \dots \int dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \quad (7.87)$$

$$\times \exp \{ -\beta [a_1 q_1^2 + E(q_2, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)] \}$$

$$= \frac{1}{N! h^f} \int dq_1 \exp(-\beta a_1 q_1^2) \quad (7.88)$$

$$\times \int \dots \int \exp[-\beta E(q_2, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)] dq_2 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

L'énergie moyenne totale se trouve à partir de la formule dérivée au chapitre précédent

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln \int dq_1 \exp(-\beta a_1 q_1^2)}{\partial \beta} + \mathcal{R} \quad (7.89)$$

Dans cette dernière équation, \mathcal{R} est la contribution qui vient des degrés de liberté autres que q_1 . Il est possible d'obtenir le résultat sans faire l'intégrale. Il suffit de changer de variables

$$E = -\frac{\partial \ln \left\{ \frac{1}{\sqrt{\beta a_1}} \int_{-\infty}^{\infty} d(\sqrt{\beta a_1} q_1) \exp(-\beta a_1 q_1^2) \right\}}{\partial \beta} + \mathcal{R} \quad (7.90)$$

$$= -\frac{\partial \ln \left\{ \frac{1}{\sqrt{\beta a_1}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-y^2) \right\}}{\partial \beta} + \mathcal{R} \quad (7.91)$$

$$= -\frac{\partial \ln \left\{ \frac{1}{\sqrt{\beta}} \right\}}{\partial \beta} + \mathcal{R}' = \frac{\partial \ln \beta^{1/2}}{\partial \beta} + \mathcal{R}' \quad (7.92)$$

$$= \frac{1}{2\beta} + \mathcal{R}' = \frac{k_B T}{2} + \mathcal{R}' \quad (7.93)$$

Il est clair que cette preuve se généralise à un nombre quelconque de coordonnées généralisées ou de quantités de mouvement entrant quadratiquement dans l'expression pour l'énergie. Pour l'oscillateur hamonique par exemple, l'énergie interne associée au mouvement thermique peut être emmagasinée tant par l'énergie cinétique que par l'énergie potentielle. C.Q.E.D.

10. Reif, Sec. 7.5

En mécanique classique, l'énergie cinétique étant $p^2/2m$ on voit encore clairement pourquoi $k_B T$ peut être physiquement interprété comme un estimé de l'énergie cinétique moyenne.

7.3.2 Applications simples du théorème d'équipartition ¹¹

Nous considérons brièvement trois exemples d'application du théorème d'équipartition. Dans le dernier exemple, l'oscillateur harmonique, nous pourrions partir du problème quantique pour démontrer la limite classique. La sous-section suivante sur le mouvement Brownien est aussi une application du théorème d'équipartition, mais nous le considérons en plus de détails à cause de son importance historique dans la démonstration de la théorie atomique et de la nature statistique de la chaleur.

L'énergie cinétique des molécules d'un gaz parfait est proportionnelle à la température et la chaleur spécifique est constante.

Considérons une molécule formée de plusieurs atomes dont la masse totale est M . Alors, l'énergie cinétique associée au centre de masse est

$$K = \frac{1}{2M} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \quad (7.94)$$

L'énergie cinétique des autres molécules et l'énergie d'interaction ne font pas intervenir ces variables. Les degrés de liberté de rotation ou de vibration aussi ne font pas intervenir ces variables. Nous pouvons donc dire en toute généralité que le mouvement du centre de masse des molécules donne une contribution

$$E_{cin.} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (7.95)$$

à l'énergie moyenne totale du gaz parfait. Si au lieu d'être formé de molécules le gaz est formé d'atomes, alors la contribution venant de l'énergie cinétique associée au centre de masse est la seule contribution, ce qui veut dire que la chaleur spécifique molaire du gaz est donnée par

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\nu = \frac{3}{2} R \quad (7.96)$$

comme nous avons déjà trouvé auparavant.

L'énergie potentielle contribue aussi à la chaleur spécifique d'un oscillateur harmonique classique. On peut facilement faire la thermodynamique dans le cas quantique aussi

Dans une molécule diatomique les autres degrés de liberté sont des degrés de liberté de rotation, que nous considérerons en devoir, et des degrés de liberté de vibration, que nous considérons ici. L'énergie associée à la vibration d'un ressort est donnée par

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} K x^2 \quad (7.97)$$

Le théorème d'équipartition nous donne, sans autre forme de calcul, qu'il y aura deux contributions de $\frac{1}{2} k_B T$ chacune à l'énergie totale. Une contribution venant de la partie cinétique $p^2/2m$ et une venant de la partie potentielle $\frac{1}{2} K x^2$ de l'énergie. Ceci rajoute une contribution de R à la chaleur spécifique molaire totale du gaz.

11. Reif, Sec. 7.6

Remarque 7.16. Il est à noter que dans l'oscillateur harmonique, il y a autant d'énergie sous forme cinétique que sous forme potentielle. Il ne faut pas penser que $k_B T$ représente toujours uniquement de l'énergie cinétique!

7.3.3 Le résultat du théorème d'équipartition pour l'oscillateur harmonique est un cas particulier qu'on peut obtenir à partir du calcul quantique exact

La mécanique quantique sera d'accord avec ce résultat seulement dans la limite que nous avons mentionnée plus haut, soit celle où l'énergie thermique $k_B T$ est beaucoup plus grande que la séparation entre les niveaux d'énergie. Pour prouver cela, nous allons faire le problème quantique au long. Pour cela, il nous faudra accepter un résultat de la mécanique quantique que vous ne verrez qu'à la session prochaine. Ce résultat est que l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique est de la forme

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (7.98)$$

où n est un entier qui peut prendre toutes les valeurs entières positives de 0 à l'infini. La fréquence ici prend la même valeur qu'en mécanique classique, soit

$$\omega^2 = \frac{K}{m} \quad (7.99)$$

Le calcul procède de la manière habituelle. La fonction de partition est donnée par

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) \quad (7.100)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega\right) \quad (7.101)$$

$$= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} \quad (7.102)$$

Cette dernière somme est une série géométrique comme celles que nous avons souvent rencontrées. Il est facile de voir que comme la série converge, l'égalité suivante est satisfaite (écrivez quelques termes pour les expressions à gauche et à droite) :

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} = e^{-\beta \hbar \omega} \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} \right] + 1. \quad (7.103)$$

De cette dernière égalité on obtient

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (7.104)$$

ce qui nous donne pour la fonction de partition

$$Z = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (7.105)$$

Remarque 7.17. On peut immédiatement obtenir la limite classique en supposant la séparation des niveaux d'énergie beaucoup plus petite que $k_B T$. Ceci correspond à $\beta \hbar \omega \ll 1$, donc

$$Z \approx \frac{1}{\beta \hbar \omega} \quad (7.106)$$

L'énergie moyenne correspondante est donc dans cette limite

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial \ln \beta \hbar \omega}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (7.107)$$

tel que prédit par le théorème d'équipartition.

Dans le cas général, on peut déduire les propriétés thermodynamiques à partir de l'énergie libre de Helmholtz qu'on calcule comme d'habitude à partir de $F = -k_B T \ln Z$

$$F(T, V) = -k_B T \ln \left[e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right] \quad (7.108)$$

$$= \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \quad (7.109)$$

On en déduit toutes les fonctions thermodynamiques

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -k_B \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) - \frac{k_B T e^{-\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (7.110)$$

$$= -k_B \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) + \frac{\hbar \omega}{T} \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (7.111)$$

$$S = -k_B \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) + \frac{1}{T} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (7.112)$$

Remarque 7.18. L'énergie de point zéro, $\frac{\hbar \omega}{2}$ n'intervient pas dans l'entropie. C'est un résultat remarquable, mais évident. Dans l'état fondamental, il y a de l'incertitude quantique, mais celle-ci ne contribue pas à l'entropie. Il y a un seul état, donc l'entropie est nulle. L'aspect probabiliste de la mécanique quantique est très différent des aspects probabilistes traités par la physique statistique. La nature de ces deux types de probabilités, ou plutôt d'incertitude, est très différente. Dans le cas quantique on parle de probabilités «objectives», c'est-à-dire intrinsèques, et dans le cas des probabilités que nous traitons ici, dues à notre ignorance, il s'agit de probabilités «subjectives».

Remarque 7.19. Le résultat ci-dessus pour l'entropie peut aussi être obtenu à partir de la formule générale discutée à la section 6.5, qui prend ici la forme

$$S = -k_B \sum_{n=0}^{\infty} P_n \ln P_n \quad (7.113)$$

où

$$P_n = e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} / Z \quad (7.114)$$

avec le résultat ci-dessus Eq.(7.105) pour la fonction de partition Z .

Remarque 7.20. Notez que la formule pour l'entropie de l'oscillateur harmonique, Eq.(7.110) prédit que cette dernière s'annule à $T = 0$, ($\beta = \infty$) comme il se doit.

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

Remarque 7.21. À haute température $\beta \hbar \omega \ll 1$ au contraire on trouve pour l'entropie

$$S \sim -k_B \ln(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{T} \frac{\hbar \omega}{\beta \hbar \omega} \sim k_B \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right). \quad (7.115)$$

Comme chaque état est séparé d'une énergie $\hbar \omega$ et qu'à une température T on peut peupler les niveaux d'énergie sur une plage $k_B T$, le nombre d'états accessibles est donné par le rapport $k_B T / \hbar \omega$. Notez que même dans la limite classique, l'expression pour l'entropie implique la constante de Planck, de façon analogue au cas du gaz parfait. Dans le dernier cas, nous avons trouvé de l'expression de Sackur-Tetrode que $S \sim -N k_B \ln(v / \lambda_{th}^3)$, c'est à dire que chaque particule contribue un nombre d'états accessible v / λ_{th}^3 , soit le volume par particule divisé par le volume minimal pour avoir un état quantique. En d'autres mots, on peut dire que v / λ_{th}^3 est le nombre d'états quantiques disponible par particule. De façon analogue, chaque oscillateur harmonique peut occuper $k_B T / \hbar \omega$ états à une température T puisque dans cette limite, le nombre moyen d'états occupés est donné par

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sim \frac{k_B T}{\hbar \omega} \quad (7.116)$$

comme nous allons le voir à l'instant ci-dessous.

Finalement, pour l'énergie on trouve

$$E = F + TS = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \quad (7.117)$$

La procédure ci-haut est systématique et donne tous les résultats recherchés. On peut aussi utiliser $E = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$ et $S = (E - F) / T$, c'est un peu plus rapide.

Remarque 7.22. L'énergie moyenne de l'oscillateur harmonique nous donne aussi la valeur moyenne du nombre d'occupation n puisque l'énergie de chaque niveau dépend de n par l'Éq.(7.98). En d'autres mots, de $\bar{E}_n = (\bar{n} + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ et de l'expression pour l'énergie moyenne Éq.(7.117) on obtient la distribution de Bose-Einstein lorsque le nombre de particules n'est pas conservé ($\mu = 0$),

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (7.118)$$

On retrouve la limite classique lorsque la température est beaucoup plus grande que $\hbar \omega$, la séparation des niveaux d'énergie,

$$\hbar \omega \ll k_B T \quad (7.119)$$

$$\beta \hbar \omega \ll 1 \quad (7.120)$$

Dans cette limite, nous pouvons faire le développement du dénominateur dans l'expression pour l'énergie, ce qui nous donne

$$E = F + TS = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \simeq \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\beta \hbar \omega} \quad (7.121)$$

$$\simeq \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \simeq k_B T \quad (7.122)$$

ce qui est bien la limite classique.

Remarque 7.23. On peut aussi utiliser la règle de l'Hôpital pour trouver cette limite. En effet,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{e^{\beta x} - 1} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{dx/dx}{d(e^{\beta x} - 1)/dx} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{\beta e^{\beta x}} = \frac{1}{\beta} \quad (7.123)$$

À l'autre extrême, dans la limite quantique, nous avons que

$$\beta \hbar \omega \gg 1 \quad (7.124)$$

ce qui nous donne comme formule approximative pour l'énergie

$$\begin{aligned} E = F + TS &\simeq \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega}} \\ &\simeq \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega} \right) \end{aligned} \quad (7.125)$$

Dans cette limite, la chaleur spécifique s'annule bien comme le prédit la troisième loi puisque

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \simeq (\hbar \omega)^2 e^{-\beta \hbar \omega} \frac{\partial (-\beta)}{\partial T} \quad (7.126)$$

$$= \frac{(\hbar \omega)^2}{k_B T^2} e^{-\beta \hbar \omega} \quad (7.127)$$

$$= k_B (\beta \hbar \omega)^2 e^{-\beta \hbar \omega} \quad (7.128)$$

La décroissance de la chaleur spécifique est exponentielle, un phénomène général lorsqu'il y a une énergie minimale d'excitation à basse température.

Remarque 7.24. Un modèle physique qui incorpore la mécanique quantique, comme celui que nous venons de considérer, satisfait en général à la troisième loi de la thermodynamique. Celle-ci implique que la chaleur spécifique s'annule à température nulle, tel que discuté à la section (5.6).

Remarque 7.25. On peut maintenant mesurer les quanta dans une onde sonore mécanique directement : <https://physics.aps.org/articles/v11/109>

Un autre estimé du domaine de validité de l'approximation classique pour le gaz parfait à l'aide de l'équipartition et de la mécanique quantique

De la même façon que nous avons trouvé pour l'oscillateur harmonique que la limite classique devenait valable lorsque $k_B T \gg \hbar \omega$, nous allons montrer que dans le gaz parfait classique la séparation des niveaux d'énergie est aussi beaucoup plus petite que $k_B T$. En chemin nous allons utiliser aussi le théorème d'équipartition.

Si on considère un gaz parfait classique d'un point de vue quantique, on doit être capable de dire suffisamment précisément où se trouve une particule sur une échelle plus précise que la distance entre particules $\ell_1 \simeq (V/N)^{1/3}$. En d'autres mots, il faut que plusieurs états quantiques soient disponibles pour construire un paquet d'onde qui permettra de décrire la particule classiquement. Vous avez vu au cours de physique quantique qu'une particule confinée à une boîte d'une telle dimension, l_1^3 , a des niveaux d'énergie dont la séparation minimale est donnée par

$$\Delta \left(\frac{p^2}{2m} \right) = \Delta \left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) = \frac{\hbar^2 k_x}{m} \Delta k_x \quad (7.129)$$

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

$$= \frac{\hbar^2 k_x}{m} \frac{2\pi}{\ell_1} \quad (7.130)$$

Dans cette formule, nous avons supposé qu'un seul nombre quantique (k_x) changeait afin de trouver la séparation la plus petite.

Pour que la limite classique s'applique, il faut que cette séparation des niveaux d'énergie soit beaucoup plus petite que $k_B T$ afin d'effacer la nature discrète des niveaux d'énergie quantique.

En d'autres mots, il faut que

$$\left[\Delta \left(\frac{p^2}{2m} \right) = \frac{\hbar^2 k_x}{m} \frac{2\pi}{\ell_1} \right] \ll k_B T \quad (7.131)$$

La valeur de k_x , elle, s'estime en posant que l'énergie cinétique est donnée par le théorème d'équipartition, ce qu'on peut supposer si la limite classique est encore valable

$$\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \approx \frac{1}{2} k_B T \quad (7.132)$$

$$k_x \approx \hbar^{-1} \sqrt{m k_B T} \quad (7.133)$$

Substituant ce résultat dans l'expression Éq.(7.131) pour la validité de la limite classique, nous obtenons

$$\frac{\hbar^2 k_x}{m} \frac{2\pi}{\ell_1} \approx \left(\frac{\hbar^2}{m} \frac{2\pi}{\ell_1} \right) \hbar^{-1} \sqrt{m k_B T} \ll k_B T \quad (7.134)$$

Cette dernière inégalité se réécrit

$$\frac{h}{\sqrt{m k_B T}} \ll \left[\ell_1 = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \right] \quad (7.135)$$

ce qui nous fait bien retrouver le domaine de validité de la limite classique que nous avons rencontré plus haut Éq.(7.71). Même si les facteurs numériques sont identiques il ne faut pas prendre cette formule trop au pied de la lettre. Il peut y avoir des facteurs π , ou $\sqrt{3}$ etc. qui apparaissent selon la façon particulière dont on estime le domaine de validité.

En général on peut vérifier que la limite classique s'applique pour les degrés de liberté qui sont à une énergie plus petite que $k_B T$ du fondamental et pour lesquels la séparation des niveaux d'énergie est beaucoup plus petite que $k_B T$. Il faut qu'un grand nombre de niveaux soit contenu dans l'intervalle $k_B T$ pour que l'énergie ait l'air de pouvoir prendre des valeurs continues. Alternativement, il faut que la longueur d'onde de de Broglie thermique soit petite par rapport aux dimensions caractéristiques occupées par chacun de ces degrés de liberté du point de vue classique. La remarque «à une énergie plus petite que $k_B T$ du fondamental» est particulièrement importante pour les électrons dans les métaux, comme nous discuterons plus tard.

Remarque 7.26. *Encore une autre façon de voir la limite classique : Lorsqu'on considère des fermions, le principe de Pauli nous dit qu'il est impossible d'en avoir deux dans le même état. Il doit donc y avoir au moins un état quantique dans un volume $\ell_1 \simeq (V/N)^{1/3}$ tel que mentionné ci-haut. On peut construire un tel état en prenant la longueur d'onde typique comme l'inverse du vecteur d'onde dans*

l'Éq.(7.133). À un facteur numérique près, c'est la longueur d'onde thermique de de Broglie introduite plus haut à l'Éq.(7.68). En demandant que cette longueur d'onde soit plus petite que $\ell_1 \simeq (V/N)^{1/3}$ pour qu'il soit possible de construire un paquet d'onde dans ce volume, on retrouve encore l'Éq.(7.135) qui détermine le domaine de validité de la limite classique.

7.3.4 Mouvement Brownien et une brève histoire de la vérification de la théorie atomique à l'aide de ce phénomène¹²

Le mouvement Brownien avait été observé avant Brown par Buffon et Spallanzani, mais c'est Brown qui en publia en 1828 une description détaillée. Brown est un botaniste célèbre en particulier pour avoir découvert les noyaux des cellules végétales. C'est en 1828 qu'il avait observé l'agitation de grains de pollen dans l'eau. Croyant que ce mouvement venait du fait que le pollen était vivant, il vérifie qu'on observe le même phénomène avec des poussières minérales! Les naturalistes de l'époque offrent plusieurs explications : capillarité, vibrations mécaniques, chauffage inégal du fluide par la lumière du microscope qui provoque des phénomènes de convection. Cela devient un problème vraiment à la mode. Faraday en parle même en 1829 lors d'une de ses célèbres conférences du vendredi à la Royal Institution. Il admire l'honnêteté de Brown qui admet ne pas connaître d'explication au phénomène et il démontre aussi comment les explications suggérées par les autres ne sont pas valables.

L'intérêt dans ce phénomène finit par diminuer puisqu'on ne pouvait vraiment pas l'expliquer. Mais vers 1850, avec les découvertes de Joule, Kelvin, Clausius, l'intérêt pour le mouvement Brownien revient, mais d'une bien curieuse façon. On met en garde contre lui les naturalistes débutants. On y voit une violation flagrante du deuxième principe de la thermodynamique puisqu'on y voit la chaleur transformée en travail sans source froide! En effet, les particules se déplacent et donc font du travail en se déplaçant. Même en 1904, Poincaré souligne qu'on peut oublier le démon de Maxwell. Pour voir tourner le monde à l'envers, il suffit de regarder une particule Brownienne!

En fait, le mouvement Brownien n'est qu'une façon de constater le caractère statistique de la deuxième loi de la thermodynamique. Il n'est pas possible d'extraire du travail *macroscopique* du mouvement Brownien. Permettons-nous une brève digression sur le démon de Maxwell puisque cela fait deux fois que nous le rencontrons. Maxwell, pour la présentation du livre d'un de ses amis, Tait le troisième écossais, avait imaginé un petit personnage au contrôle d'une porte située entre deux contenants. Ce personnage utilise le fait que dans un gaz certaines particules vont plus vite que d'autres pour faire passer l'énergie du froid au chaud, en contradiction avec la deuxième loi. La façon dont il s'y prend est simple : lorsqu'il voit un atome plus énergétique que la moyenne venir vers la porte il l'ouvre, autrement il la laisse fermée. Ainsi, un des côtés se refroidit continuellement aux dépens de l'autre. La deuxième loi existe donc parce qu'il est impossible de construire un démon de Maxwell qui serait de taille atomique et n'aurait pas besoin d'énergie pour ouvrir la porte et mesurer la vitesse des particules incidentes! Et surtout, même si c'était possible de le faire, il faudrait que son entropie n'augmente pas pour être capable de violer la deuxième loi de la thermodynamique.

C'est Einstein qui a finalement expliqué le mouvement Brownien en 1905. Dans sa préface il est très prudent et avertit que l'information à sa disposition sur les résultats expérimentaux est tellement imprécise qu'il ne peut pas être certain que ce dont il va discuter a bien été observé. Nous attendrons

12. Maury, p.161

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

d'avoir fait un peu de théorie cinétique à la prochaine session avant de discuter du mouvement Brownien. Mentionnons seulement qu'Einstein dut avancer simultanément sur plusieurs fronts.

- D'abord, il remarqua que les particules devaient sans doute effectuer une marche aléatoire. Se reportant au calcul fait dans un des problèmes du premier chapitre (1.6), on sait que dans un tel cas la distance de déplacement totale observée au microscope pendant un temps t devait être

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{Dt} \quad (7.136)$$

où D est le coefficient de diffusion.

- Ensuite, il relia ce coefficient de diffusion D à une propriété macroscopique, la viscosité η du fluide dans lequel la particule Brownienne était plongée. Pour ce faire, il fit l'hypothèse que la particule est sphérique de rayon r et en étudiant les conditions d'équilibre en présence d'une force extérieure, établit la *relation d'Einstein*

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (7.137)$$

À cette époque, la valeur de la constante de Boltzmann était inconnue. Cependant, η , r et T pouvait être mesurées, de même que $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$. Étant donné le temps d'observation, les deux relations précédentes permettaient d'obtenir la valeur de k_B . Or, mesurer k_B c'était aussi mesurer le nombre d'Avogadro N_a puisque la chimie et l'étude des gaz parfaits nous donne empiriquement la valeur de la constante des gaz parfaits R et que $N_a k_B = R$. Il y avait déjà d'autres estimés du nombre d'Avogadro, comme nous le verrons ci-dessous. Le mouvement Brownien était donc un moyen de mettre en évidence la nature statistique de la chaleur et d'estimer du même coup le nombre d'Avogadro. Comme nous ne voulons pas encore entrer dans les détails de prouver la relation d'Einstein, nous nous limiterons ici à utiliser le théorème d'équipartition pour noter que comme $\frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ ceci veut dire que pour une particule suffisamment grosse, le mouvement d'agitation représenté par les fluctuations de vitesse \bar{v}^2 ne peut pas être observé au microscope. En pratique, avec des particules aussi grosses que un micron ($1\mu = 10^{-6}m = 10^{-4}cm$) le phénomène est observable. Max Born affirma que ce travail a contribué «plus qu'aucun autre à convaincre les physiciens de la réalité des atomes et des molécules, de la théorie cinétique de la chaleur, et du rôle fondamental joué par les probabilités dans les lois de la nature».

Remarque 7.27. *Aujourd'hui, le nombre d'Avogadro et la constante de Boltzmann ont des valeurs fixes dans le système S.I. Auparavant on définissait une mole et on cherchait à mesurer le nombre d'Avogadro. Maintenant, il faut plutôt mesurer si on a une mole, étant donné la définition du nombre d'Avogadro.*

Ce sont finalement les expériences de Perrin en 1909 qui démontrèrent hors de tout doute pour les scientifiques de l'époque l'existence des molécules. Perrin a aussi créé le C.N.R.S., l'organisme qui encore est chargé de la recherche en France, et le Palais de la Découverte en 1937.

Remarque 7.28. *Une des expériences de Perrin consistait à mesurer $\langle x^2 \rangle$ dans le mouvement Brownien pour en extraire le nombre d'Avogadro à l'aide du résultat d'Einstein. Il a fait cette mesure de la façon suivante. D'abord, il fallait inventer un système de lentilles pour projeter au plafond l'image obtenue à l'aide d'un microscope. Un assistant suivait à l'oeil une particule donnée et marquait sa position au plafond à intervalle régulier à l'aide d'un crayon. Il suffisait ensuite de mesurer les distances et de faire les statistiques.*

En 1931, Kappler répéta un type d'expérience analogue. Il suspendit un petit miroir dans un gaz dilué et observa le rayon de lumière réfléchi par le miroir. Comme on peut appliquer le théorème d'équipartition aux fluctuations d'angle du miroir (l'énergie potentielle est proportionnelle à θ^2 et l'énergie cinétique de rotation à $\dot{\theta}^2$) une mesure de ces fluctuations d'angle donne une mesure de k_B et donc du nombre d'Avogadro. Kappler le détermina à 1% près en 1931.

Remarque 7.29. **Plus récemment, on s'est attaqué à la question du «chaos» moléculaire. En d'autres mots, on a vérifié la validité de l'hypothèse d'Einstein selon laquelle les collisions des particules de gaz avec la particule Brownienne sont statistiquement indépendantes.¹³ Pour ce faire, les chercheurs ont suivi des particules de $2.5\mu\text{m}$ en mesurant leur position à toutes les $1/60\text{s}$ pendant $2,430\text{s}$ avec une précision de 25nm sur la position. Cette précision dépend du microscope et de la caméra vidéo. Différentes mesures statistiques associées à la théorie du chaos confirment l'hypothèse. La façon intuitive de comprendre le «chaos moléculaire» est de vérifier avec un gaz de sphères dures que des trajectoires dont les conditions initiales diffèrent de façon infinitésimale finissent par diverger exponentiellement suite aux collisions avec d'autres sphères dures. Toute cette question se rattache à la théorie du chaos. On comprend depuis quelques temps que même les systèmes déterministes classiques simples peuvent avoir des comportements imprédictibles à cause d'une sensibilité excessive aux conditions initiales. L'expérience dont nous venons de parler vérifie une hypothèse de base de la mécanique statistique, celle du chaos moléculaire, (du moins du point de vue des équations de Boltzmann pour le transport).*

Remarque 7.30. **Dérivation plus détaillée du mouvement Brownien¹⁴ : Cette dérivation va bien au-delà du programme. Elle indique cependant comment Einstein a souvent utilisé de façon phénoménologique habile le passage du macroscopique au microscopique et vice-versa. Supposons une force K appliquée sur chaque particule Brownienne. La force totale par unité de volume sera $K\rho/m$ où ρ est la densité de masse par unité de volume et m la masse de chaque particule Brownienne. Pour un système fermé à l'équilibre, il faut que cette force par unité de volume soit égale à la dérivée de la pression par rapport à la distance $\partial p/\partial x$, comme on peut le voir facilement en faisant l'équilibre des forces. Appliquant au gaz «dilué» de particules Browniennes la loi des gaz parfaits $p = \rho k_B T/m$, on trouve*

$$\frac{K\rho}{m} = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{k_B T}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (7.138)$$

On peut aussi obtenir une autre relation de nature plus «dynamique» entre $\partial \rho/\partial x$ et K en posant que le flux de particules venant de la diffusion et le flux de particules venant de la force appliquée se compensent mutuellement. Le gradient de pression, qui vient d'un gradient de densité, cause un flux de particules se déplaçant à une vitesse moyenne v à cause de la diffusion. Le nombre de particules par unité de temps $v\rho/m$ traversant une unité de surface à cause de la diffusion est donné par $(D/m)\partial \rho/\partial x$ dans la direction opposée au gradient, comme le dit la loi macroscopique de la diffusion (première loi de Fick). Ce flux de particules doit être contrebalancé par un flux dans la direction opposée venant de la force déterministe K . Dans un milieu visqueux de viscosité η , la vitesse à laquelle se déplace une sphère de rayon r en présence d'une force K est donnée par la loi de Stokes, $K = 6\pi\eta r v$. On en déduit que $v\rho/m = K\rho/(6\pi\eta r m)$ est le nombre de particules traversant par unité de temps une surface unité à cause de la force déterministe. En égalisant la grandeur des flux nous arrivons à

13. P. Gaspard, M.E. Briggs, M.K. Francis, J.V. Sengers, R.W. Gammon, J.R. Dorfman et R.V. Calabrese, Nature, **394**, 831 et 865 (1998).

14. Pais, p.91

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

la relation recherchée,

$$\frac{K\rho}{6\pi\eta r m} = \frac{D}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (7.139)$$

Cette relation s'appelle aussi «la relation d'Einstein». En utilisant ce dernier résultat et celui obtenu au début à l'Éq. (7.138) à partir de considérations sur l'équilibre thermique, on retrouve le résultat cité à l'Éq. (7.137), $D = k_B T / (6\pi\eta r)$, qui relie la constante de diffusion D à des quantités macroscopiques comme la viscosité et la taille des particules. Dans le temps d'Einstein, on écrivait R/N_a plutôt que k_B . Étant donné la constante des gaz parfaits, qui est mesurée macroscopiquement, la mesure de la constante de diffusion $D = RT / (6\pi\eta r N_a)$, faite au microscope en observant les fluctuations, nous renseigne sur la valeur du nombre d'Avogadro. Einstein a consacré une grande partie de ses premiers travaux à trouver toutes sortes de façons indépendantes de mesurer cette constante afin de prouver la théorie atomique. Dans tous les cas, ce sont les **fluctuations** qui nous renseignent sur la nature corpusculaire de la matière, c'est-à-dire sur l'existence et la valeur du nombre d'Avogadro.

7.4 Un cas quantique : modèle d'Einstein pour la chaleur spécifique

Les résultats établis ci-haut sur l'oscillateur harmonique vont nous permettre d'expliquer qualitativement un autre problème de taille, celui de la chaleur spécifique de certains solides.¹⁵ Nous allons voir que le théorème d'équipartition prédit que la chaleur spécifique molaire d'un solide devrait être $3R$. Ce résultat, qui est valable pour beaucoup de solides à la température de la pièce, fut d'abord trouvé empiriquement par Dulong et Petit et porte leur nom. À basse température cependant, la chaleur spécifique dévie beaucoup de ce résultat. L'explication de ce phénomène par Einstein en 1907 contribua beaucoup à faire accepter les idées quantiques. (Einstein utilisa aussi des concepts thermodynamiques dans l'étude de la distribution d'énergie du corps noir pour mettre en évidence la nature corpusculaire des photons.)

Considérons tout d'abord le mouvement des atomes dans un solide. On peut imaginer que les liens chimiques entre les atomes peuvent être modélisés par de petits ressorts obéissant à la loi de Hooke. Vous savez déjà depuis votre cours d'ondes qu'on peut généralement trouver une base dite de «modes normaux». À chacun de ces modes normaux correspondent une fréquence et une coordonnée généralisée qui est une combinaison linéaire des coordonnées des atomes. En fonction de ces coordonnées généralisées, l'énergie totale du système s'écrit

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} K_i q_i^2 \right) \quad (7.140)$$

où N est le nombre total d'atomes dans le système et $\omega_i = \sqrt{K_i/M_i}$ est la fréquence du i -ème mode normal. On remarque qu'il y a autant de modes normaux, soit $3N$, qu'il y a de coordonnées nécessaires pour décrire la position des atomes au départ.

Le résultat précédent pour l'énergie et le théorème d'équipartition nous donnent immédiatement que l'énergie totale du système sera

$$E = 6N \frac{k_B T}{2} \quad (7.141)$$

15. Reif, Sec. 7.7

7.4. Un cas quantique : modèle d'Einstein pour la chaleur spécifique

car il y a $6N$ coordonnées et quantités de mouvement entrant sous forme quadratique dans l'expression pour l'énergie. Alternativement, nous pouvons dire qu'il y a $3N$ oscillateurs harmoniques dans le système contribuant chacun une quantité $k_B T$ à l'énergie totale. Nous retrouvons donc la loi de *Dulong et Petit*

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3R \simeq 25 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (7.142)$$

Voici quelques valeurs expérimentales pour la chaleur spécifique à pression constante. Étant donné le faible coefficient de dilatation thermique des solides, cette quantité est très près de la valeur à volume constant

Solide	c_p	Solide	c_p
Cuivre	24.5	Aluminium	24.4
Argent	25.5	Étain blanc	26.4
Plomb	26.4	Souffre rhomboédrique	22.4
Zinc	25.4	Carbone (diamant)	6.1

Valeurs de c_p en $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $T = 298\text{K}$. Tiré de Reif, p.254, *American Institute of Physics Handbook*, deuxième édition, (McGraw-Hill, New York, 1963), p.4-48

Il faut noter que plusieurs de ces solides sont des métaux. Ils ont donc des électrons de conduction. Comme le théorème d'équipartition donne $k_B T/2$ indépendamment de la masse de la particule impliquée, la première question devrait donc être *où sont les électrons?* La réponse à cette question devra attendre le chapitre neuf. Les électrons se comportent de façon très quantique. La plupart sont dans des niveaux d'énergie qui ne participent pas aux propriétés thermodynamiques. Ce problème mis à part, tout n'est pas réglé. Il faut encore expliquer le comportement du carbone. En plus, lorsqu'on descend suffisamment la température, on trouve que tous les solides font comme le carbone, c'est-à-dire dévient de la loi de Dulong et Petit.

La solution est évidemment que les modes propres doivent être traités avec la mécanique quantique. Pour faire un bon travail, il faudrait vraiment connaître tous ces modes propres. Mais en première approximation, juste pour démontrer qualitativement le résultat physique, nous pouvons faire comme Einstein et supposer que tous les modes propres ont la même fréquence. Dans ce modèle d'Einstein, l'énergie sera donc donnée par $3N$ fois ce que nous avons trouvé pour un seul oscillateur harmonique à l'Eq.(7.117)

$$E = 3N \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \quad (7.143)$$

De là nous pouvons extraire la chaleur spécifique molaire

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{\nu k_B T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V \quad (7.144)$$

$$= -\frac{3N \hbar \omega}{\nu k_B T^2} \left[-\frac{\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right] \quad (7.145)$$

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

$$= 3R \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \quad (7.146)$$

Introduisant la *température d'Einstein*

$$\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega}{k_B} \quad (7.147)$$

le résultat pour la chaleur spécifique se réécrit

$$c_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (7.148)$$

On retrouve la limite classique lorsque la température est beaucoup plus grande que la séparation entre les niveaux d'énergie, ce qui correspond à $T \gg \Theta_E$. En effet, dans cette limite on peut développer les exponentielles. L'approximation $e^{\Theta_E/T} \sim 1$ suffit au numérateur, mais au dénominateur il faut garder aussi le premier terme du développement limité $e^{\Theta_E/T} \sim 1 + (\Theta_E/T)$ autrement le résultat n'a pas de sens. On retrouve alors

$$\lim_{T \gg \Theta_E} c_V = 3R \quad (7.149)$$

Remarque 7.31. On peut aussi trouver cette limite par la règle de l'Hôpital, de façon analogue à ce qui a été fait pour la valeur de l'énergie de l'oscillateur harmonique dans la section sur le théorème d'équipartition.

Par contre, dans la limite quantique à basse température, l'unité devient négligeable par rapport à l'exponentielle dans le dénominateur et nous avons

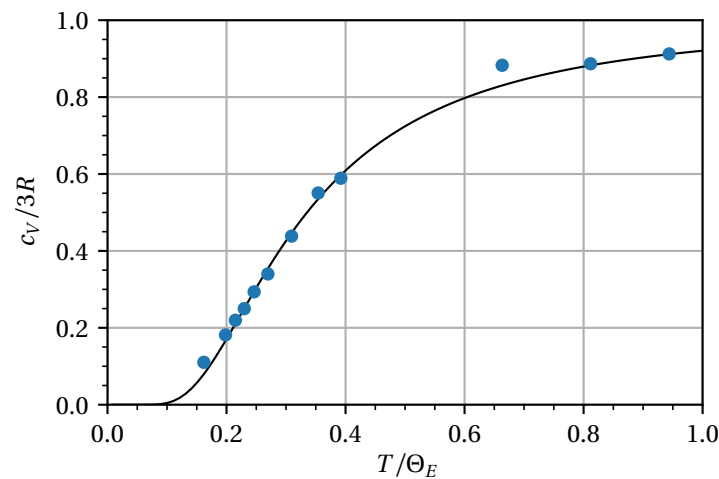
$$\lim_{T \ll \Theta_E} c_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad (7.150)$$

Le modèle d'Einstein explique la chute de la chaleur spécifique, mais pas quantitativement. Les mesures nous donnent qu'à basse température, $c_V \propto T^3$. Ce résultat vient du fait qu'un solide a des modes de vibrations arbitrairement faibles à grande longueur d'onde. En effet, utilisant $\omega = v_s k$ où v_s est la vitesse du son et en prenant pour vecteur d'onde 2π divisé par la taille du système, on voit que la fréquence la plus basse possible peut être très faible. Un modèle simple dû à Debye peut tenir compte de ce phénomène et expliquer la loi $c_V \propto T^3$. Nous y reviendrons à la prochaine session.

Malgré toutes ces limites, le modèle d'Einstein n'est pas mauvais pour décrire les solides durs formés d'atomes légers qui ont en plus des modes de vibration dits optiques, c'est-à-dire où les atomes vibrent en anti-phase deux à deux. Ces modes de vibration sont possibles dans les solides dont la structure cristalline est formée de paires d'atomes qui se placent ensuite sur un réseau régulier. C'est le cas du diamant.

La 7.1 ci-dessus reprend une figure de l'article d'Einstein de 1907 où il explique la chaleur spécifique du diamant avec pour seul paramètre ajustable $\Theta_E = 1320 K$.

Remarque 7.32. Un peu d'histoire : Les chauds rayons du soleil de mars 1870 à Berlin annonçaient pour Heinrich Friedrich Weber des conséquences fâcheuses. Sans glace, il ne pouvait pas terminer ses nouvelles mesures sur les propriétés thermiques du diamant. Or, le physicien voulait expliquer un

**FIGURE 7.1**

Dépendance en température de c_V selon le modèle d'Einstein. Les points sont les valeurs expérimentales pour le diamant. L'ajustement de la courbe a été fait avec $\Theta_E = 1320\text{ K}$. Tiré de A. Einstein, Ann. Physik, **22**, 186 (1907).

étrange comportement observé au cours d'expériences portant sur cette pierre précieuse : contrairement à ce qui avait été constaté avec la plupart des autres matériaux connus, la quantité d'énergie requise pour réchauffer un diamant d'un degré Celsius variait en fonction de la température. Weber ne pouvait pas prévoir qu'il aurait encore besoin de cinq hivers pour achever ses expériences. Il ne pouvait pas prévoir non plus que ce serait un de ses élèves, Albert Einstein, qui finirait par expliquer les étranges propriétés thermiques du diamant. La légende veut que Weber, devenu plus tard professeur à Zürich, ait même dit à Einstein, vers 1900 : « Vous êtes un garçon brillant, Einstein, un garçon très brillant. Mais vous avez un grand défaut : vous ne laissez personne vous dire quoi que ce soit. » C'est ainsi qu'en 1906 le célèbre physicien écrivit le premier article sur la théorie quantique des solides. Einstein lui-même n'aimait pas tellement cette théorie. En 1912, il écrivit à un de ses amis à ce sujet : « Récemment, j'ai formulé une théorie sur la quantique des solides. Théorie est un mot trop présomptueux — ce n'est qu'un tâtonnement sans fondement solide. Plus la théorie quantique remporte de succès, plus elle apparaît sotte ». Weber a été le directeur de thèse initial d'Einstein, mais suite à une dispute, Einstein changea pour Alfred Kleiner. Einstein commenta que les cours de Weber étaient démodés de 50 ans puisqu'ils ne contenaient pas les équations de Maxwell.

7.5 Paramagnétisme

Nous avons souvent pris comme exemple le cas d'un système de spins $1/2$ dans un champ magnétique. Nous analysons ici le cas plus général d'un spin de grandeur arbitraire.

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

Soit donc un système de N atomes sans interaction dans une substance à une température absolue T placée dans un champ magnétique H pointant dans la direction z . L'énergie de chaque atome est donnée par

$$\epsilon = -\mu \cdot H \quad (7.151)$$

où μ est le moment magnétique. Le moment magnétique s'exprime en fonction du spin total J de la façon suivante

$$\mu = g\mu_B J \quad (7.152)$$

où le moment cinétique est $\hbar J$ et où, en unités *c.g.s.*, μ_B le magnéton de Bohr s'exprime en fonction de la masse de l'électron et de constantes fondamentales

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2mc}. \quad (7.153)$$

(Ne pas confondre μ_B avec la perméabilité du vide!). C'est le moment magnétique qu'aurait une particule classique de moment cinétique \hbar . En mécanique quantique il y a des corrections à ce résultat représentées par le *facteur* g , un nombre de l'ordre de l'unité excepté lorsqu'il s'agit du moment magnétique causé par le spin de l'électron. Dans ce cas, g est près de deux.

Remarque 7.33. En réalité, nous devrions utiliser le champ magnétique local plutôt que le champ magnétique extérieur, mais pour des concentrations faibles d'atomes magnétiques les corrections sont petites.

Remarque 7.34. En CGS, $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg } G^{-1}$ alors qu'en SI, $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} = 9,27400949(80) \times 10^{-24} \text{ J } T^{-1}$ (ou $A m^2$) $= 5,7883817555(79) \times 10^{-5} \text{ eV } T^{-1}$

Vous verrez en mécanique quantique que les valeurs permises pour la projection de moment cinétique J_z sont

$$J_z = m \quad ; \quad m = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (7.154)$$

Ceci veut dire qu'il y a $2J+1$ valeurs possibles de J_z . Dans le cas $J = 1/2$, on retrouve bien le résultat utilisé précédemment, c'est-à-dire qu'il y a deux valeurs possibles du spin. (Notons que pour l'électron, $g = 2$, $J = S = 1/2$, $g\mu_B J = \mu_B \equiv \mu$ et $\epsilon = \pm \mu_B H$). Comme par hypothèse le champ magnétique pointe dans la direction z , nous pouvons écrire

$$\epsilon = -g\mu_B H m \quad (7.155)$$

La thermodynamique de ce système s'obtient facilement dans l'ensemble canonique en considérant un seul spin plongé dans un bain de chaleur. Les calculs ne sont pas très différents de ceux utilisés pour le cas d'un spin $1/2$. Nous connaissons déjà toutes les mathématiques pour ce problème. Comme d'habitude, il suffit d'évaluer la fonction de partition

$$Z(T, H) = \sum_{m=-J}^J e^{-\beta(-g\mu_B H m)}. \quad (7.156)$$

La valeur moyenne du moment magnétique dans la direction z s'obtiendra par une simple dérivée

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(T, H)}{\partial H} = \frac{\sum_{m=-J}^J (g\mu_B m) e^{-\beta(-g\mu_B H m)}}{\sum_{m=-J}^J e^{-\beta(-g\mu_B H m)}} = \overline{\mu_z} \quad (7.157)$$

Cette quantité est facilement mesurable alors nous pourrions la comparer avec l'expérience.

En voiture pour la fonction de partition! Pour simplifier l'écriture, nous définissons d'abord

$$\eta \equiv \beta g \mu_B H \quad (7.158)$$

de telle sorte que

$$Z(T, H) = \sum_{m=-J}^J e^{\eta m} \quad (7.159)$$

$$e^{\eta} Z(T, H) = Z(T, H) - e^{-\eta J} + e^{\eta(J+1)} \quad (7.160)$$

$$Z(T, H) = \frac{e^{-\eta J} - e^{\eta(J+1)}}{1 - e^{\eta}} \quad (7.161)$$

$$= \left(\frac{e^{-\eta/2}}{e^{-\eta/2}} \right) \frac{e^{-\eta J} - e^{\eta(J+1)}}{1 - e^{\eta}} \quad (7.162)$$

$$= \frac{e^{-\eta(J+\frac{1}{2})} - e^{\eta(J+\frac{1}{2})}}{e^{-\eta/2} - e^{\eta/2}} \quad (7.163)$$

$$= \frac{\sinh\left[\eta\left(J+\frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\frac{\eta}{2}}. \quad (7.164)$$

Il ne reste plus qu'à évaluer le moment magnétique moyen dans la direction z

$$\overline{\mu_z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H} = g \mu_B \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \quad (7.165)$$

$$= g \mu_B \frac{\partial \{\ln \sinh[\eta(J+\frac{1}{2})] - \ln \sinh \frac{\eta}{2}\}}{\partial \eta} \quad (7.166)$$

$$= g \mu_B \left[\frac{(J+\frac{1}{2}) \cosh[\eta(J+\frac{1}{2})]}{\sinh[\eta(J+\frac{1}{2})]} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \frac{\eta}{2}}{\sinh \frac{\eta}{2}} \right] \quad (7.167)$$

On écrit ce résultat final sous la forme

$$\boxed{\overline{\mu_z}(T, H) = g \mu_B J B_J \left(\frac{g \mu_B H}{k_B T} \right)} \quad (7.168)$$

où on a défini la *fonction de Brillouin*

$$\boxed{B_J(\eta) \equiv \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\eta \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right]} \quad (7.169)$$

Ces résultats peuvent être comparés directement avec l'expérience. Cela est fait à la figure 7.2. Les mesures sont prises sur des composés ayant un seul ion magnétique. On trace le graphique de l'aimantation moyenne par atome magnétique en fonction du champ magnétique appliqué pour quatre températures différentes. En portant H/T sur l'abscisse, on remarque que toutes les mesures prises pour un ion donné à la même valeur du rapport H/T tombent sur la même courbe. On dit alors qu'il y a *comportement d'échelle (scaling)* en fonction de la variable H/T . La fonction de Brillouin suit les points expérimentaux à l'erreur près.

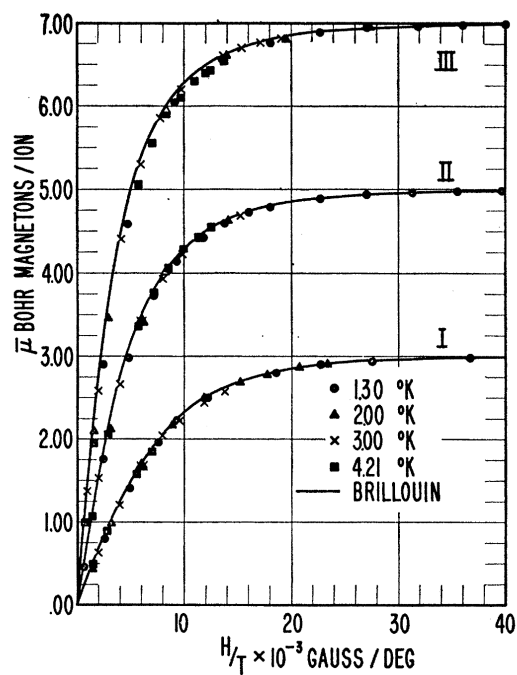


FIGURE 7.2

Moment magnétique moyen d'un ion, en unités du magnéton de Bohr, en fonction de H/T . Les lignes pleines sont la fonction de Brillouin pour chacun des moments. Les points expérimentaux sont pour (I) alum de potassium chrome ($J = 3/2$) (II) alum d'ammonium de fer ($J = 5/2$) (III) octahydrate sulfate de gadolinium ($J = 7/2$). Dans tous les cas, $J = S$ est le spin total de l'électron et $g = 2$. Illustration tirée de : [W.E. Henry, Phys. Rev. 88, 559 \(1952\)](#). (Tous droits réservés)

Remarque 7.35. Dans le contexte des transitions de phase, cette expression "comportement d'échelle" prendra une signification très importante. On observe ce genre de comportement soit lorsque la longueur de corrélation est zéro, comme ici, ou soit lorsqu'elle est très grande.

On peut étudier analytiquement deux cas limites, soit a) celui des forts champs ou basses températures où l'aimantation sature à sa valeur maximale b) celui de faibles champs ou hautes températures où l'aimantation varie en suivant la loi de Curie, c'est-à-dire linéairement en fonction de H/T .

- $(\eta \equiv \beta g \mu_B H) \gg 1$. Dans ce cas, on peut approximer les cotangentes hyperboliques par l'unité :

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \coth y = 1. \quad (7.170)$$

Avec ce résultat, on trouve

$$\lim_{\eta \gg 1} \overline{\mu_z} = \lim_{\eta \rightarrow \infty} g \mu_B J B_J \left(\frac{g \mu_B H}{k_B T} \right) \quad (7.171)$$

$$= g \mu_B J \frac{(J + \frac{1}{2} - \frac{1}{2})}{J} = g \mu_B J \quad (7.172)$$

En d'autres mots, dans cette limite, le moment magnétique par spin atteint sa valeur maximale, dite *valeur de saturation*. C'est la limite quantique.

- $(\eta \equiv \beta g \mu_B H) \ll 1$. Ceci correspond à la limite classique (du moins apparemment puisque la température est plus grande que la séparation des niveaux d'énergie $g \mu_B H$). On doit garder les deux premiers termes de la série de Taylor des cotangentes hyperboliques pour obtenir le premier terme non-nul du moment magnétique. Sachant que

$$\coth y = \frac{1}{y} + \frac{1}{3}y + \dots \quad (7.173)$$

on trouve donc

$$\lim_{\eta \ll 1} \overline{\mu_z} = g \mu_B J \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[\frac{1}{(J + \frac{1}{2})\eta} + \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta \right] \right. \quad (7.174)$$

$$\left. - \frac{1}{2} \left[\frac{2}{\eta} + \frac{\eta}{6} \right] \right\} \quad (7.175)$$

$$= g \mu_B J \frac{1}{J} \left\{ \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \eta - \frac{1}{12} \eta \right\} \quad (7.176)$$

$$= \frac{g \mu_B \eta}{3} \left\{ J^2 + J + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right\} \quad (7.177)$$

ce qui s'écrit finalement sous une forme qui mène directement à la loi de Curie ($\partial \overline{\mu_z} / \partial T \propto 1/T$),

$$\lim_{\eta \ll 1} \overline{\mu_z} = \frac{(g \mu_B)^2 J(J+1) H}{3 k_B T} \quad (7.178)$$

Il est intéressant de comparer ce résultat avec celui que nous avons obtenu au chapitre six pour le spin $1/2$: Sachant que $g = 2$ et $J = 1/2$, ce résultat

$$\lim_{\eta \ll 1} \overline{\mu_z} \Big|_{J=1/2} = \frac{(g \mu_B)^2 H}{4 k_B T} = \frac{\mu_B H}{k_B T} \quad (7.179)$$

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

est en accord avec le cas général Éq.(7.178) lorsqu'on substitue $J = 1/2$ dans les deux équations ($(J + 1) = 3/2$ lorsque $J = 1/2$).

Pour vérifier si à haute température on retrouve le résultat classique, faisons le calcul «semi-classique». On suppose que chaque atome a déjà un moment magnétique.¹⁶ Il faut intégrer de façon continue sur tous les angles solides possibles la composante z du moment cinétique $J \cos \theta$,

$$\overline{\mu_z} = \frac{\int d\phi d(\cos \theta) e^{\beta g \mu_B H J \cos \theta} g \mu_B J \cos \theta}{\int d\phi d(\cos \theta) e^{\beta g \mu_B H J \cos \theta}} \quad (7.180)$$

Ces intégrales peuvent être évaluées exactement mais comme nous ne nous intéressons pour le moment qu'à la limite haute température, β petit, calculons cette expression en développant les exponentielles. Il ne nous reste à l'ordre dominant que

$$\overline{\mu_z} = \frac{(g \mu_B J)^2 H}{k_B T} \frac{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos^2 \theta}{\int_{-1}^1 d(\cos \theta)} = \frac{(g \mu_B J)^2 H}{3 k_B T} \quad (7.181)$$

C'est exactement ce que prédit la limite $J \rightarrow \infty$ du résultat quantique à haute température Éq.(7.178)

$$\lim_{J \rightarrow \infty} \overline{\mu_z} = \frac{(g \mu_B)^2 J^2 H}{3 k_B T} \quad (7.182)$$

Le résultat classique à J fixe est plus petit en général que ce que prédit la mécanique quantique (on a $J(J + 1)$ quantiquement et J^2 classiquement), parce que classiquement le moment magnétique peut fluctuer dans des directions où sa projection selon z s'annule. Ou vu autrement, le cas classique ne contient pas de fluctuations du point zéro présentes quantiquement. En fait le facteur $J(J + 1)$ vient du fait que c'est la valeur moyenne du carré J_z^2 du moment magnétique qui intervient dans les calculs dans cette limite. Pour voir pourquoi J_z^2 est pertinent dans la limite haute température, il suffit de retourner à l'expression pour le moment magnétique Éq.(7.157) et d'y faire le développement limité des exponentielles apparaissant dans ces expressions, développement valable lorsque la température est élevée par rapport à l'énergie de Zeeman, $\beta \ll g \mu_B J H$. La mécanique quantique nous dit que la valeur moyenne de l'opérateur $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ est égale à $J(J + 1)$. Donc, par symétrie, celle de J_z^2 est égale à $J(J + 1)/3$. Ce facteur $J(J + 1)$ est donc purement quantique et subsiste même dans la limite haute température. Donc, bien que le résultat Eq.(7.178) ait été obtenu dans la limite haute température, ce n'est pas exactement ce que la mécanique classique aurait prédit. Quantiquement il y a moins d'états possibles, essentiellement up et down avec quelques états intermédiaires, donc c'est plus facile de s'orienter dans la direction du champ magnétique que ce à quoi on se serait attendu classiquement. Mathématiquement, c'est la différence entre une somme Éq.(7.157) et une intégrale Éq.(7.180). Pour les systèmes où les interactions ne sont pas négligeables, on rencontre aussi des cas analogues. Les fluctuations qui tiennent compte de la mécanique quantique sont plus grandes que celles qui auraient été calculées purement classiquement. Dans le cas des antiferroaimants quantiques, un sujet d'intérêt récent, la physique est très différente selon que le spin est entier ou demi-entier. En particulier, pour les spins entier, on rencontre le fameux phénomène du «gap de Haldane», pour lequel Haldane faisait partie des récipiendaires du prix Nobel 2016.

16. Si on se restreignait purement à la mécanique classique, il n'y aurait pas de moment magnétique permanent, pas de spin, car le moment magnétique en mécanique classique vient d'un courant. Ce courant ne pourrait que diminuer avec le temps à cause de la radiation.

Remarque 7.36. Les résultats pour le spin $1/2$ à haute température Eq.(7.179) est trois fois plus grand que le résultat classique correspondant Eq.(7.181). C'est un cas vraiment spectaculaire où la mécanique quantique se manifeste à très haute température.

Remarque 7.37. La discussion précédente nous donne un bel exemple où même à haute température les effets quantiques peuvent se manifester dans une quantité macroscopique comme l'aimantation moyenne. La mécanique statistique nous réserve souvent ces surprises. Le passage à la limite classique ne correspond pas toujours simplement à la limite haute température, particulièrement pour les spins. Il faut aussi prendre la limite $J \rightarrow \infty$. Physiquement, cela vient du fait qu'on ne retrouve la limite classique que lorsqu'il y a un grand nombre de niveaux d'énergie dans un intervalle $k_B T$. Pour un spin J , il n'y a que $2J + 1$ états possibles. Ce nombre n'est donc jamais grand pour un spin $J = 1/2$ par exemple!

Remarque 7.38. Les résultats trouvés dans cette section sont valables quelle que soit l'origine du moment magnétique. Il peut provenir du moment orbital d'un atome, du spin de l'électron ou d'une combinaison des deux. Il peut même venir du magnétisme nucléaire. Le magnétisme d'origine nucléaire joue un rôle fondamental en imagerie médicale où on utilise la résonance de Larmor des noyaux d'hydrogène présents dans le corps humain pour faire une image. Dans ce cas cependant, c'est le magnéton de Bohr du noyau qui compte. Comme la masse du proton remplace celle de l'électron dans l'expression pour le magnéton de Bohr nucléaire, l'aimantation est environ 10^3 fois plus petite. Autrement dit, il faut des températures 10^3 fois plus basses ou des champs magnétiques 10^3 fois plus élevés pour obtenir les mêmes valeurs d'aimantation qu'avec des moments magnétiques d'origine électronique. L'équipe de Maxime Descoteaux au département d'informatique à Sherbrooke développe ces méthodes d'imagerie médicale.

Remarque 7.39. Sauver la planète : La réfrigération domestique repose sur la compression et la dilatation des gaz pour absorber ou rejeter de la chaleur. Ces gaz sont polluants pour la plupart, contribuant à l'effet de serre. Plutôt que de faire du travail mécanique pour absorber ou rejeter de la chaleur, on peut faire du travail magnétique. Un réfrigérateur basé sur le travail magnétique serait moins polluant et moins bruyant. Nous avons vu pour le spin $1/2$ par exemple que pour des spins sans interaction, l'entropie est une fonction décroissante de H/T . On peut déduire la même chose dans le cas plus général d'un spin de grandeur arbitraire à l'aide des résultats de cette section. Donc, diminuer le champ magnétique à entropie constante fait aussi diminuer la température. C'est l'**effet magnétocalorique**. Par contre, augmenter le champ magnétique à température constante fait décroître l'entropie puisque les moments magnétiques ont tendance à s'aligner. On peut utiliser ces principes pour construire un cycle de réfrigération. Le groupe du professeur Fournier à Sherbrooke travaille activement au développement de nouveaux matériaux magnétocaloriques. Mon groupe théorique, formé de Chloé-Aminata Gauvin-Ndiaye et Reza Nourafkan, collabore avec eux. En résolvant l'équation de Schrödinger numériquement à l'aide des méthodes modernes les plus sophistiquées, nous participons à cet effort. Nous avons réussi à suggérer des matériaux très prometteurs. En pratique, on mesure le changement d'entropie produit à température constante à l'aide de

$$\Delta S(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, H'} dH'. \quad (7.183)$$

Ce résultat est tiré d'une des relations de Maxwell $(\partial S / \partial H)_T = (\partial M / \partial T)_H$ qui peut se déduire de

$$dG = -SdT + VdP - MdH. \quad (7.184)$$

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

Pour que le changement d'entropie soit grand, il est donc préférable que M change rapidement avec T , ce qui se produit près d'une transition de phase. On peut évidemment trouver l'entropie en intégrant la chaleur spécifique, comme d'habitude. L'autre quantité pertinente est le changement de température à entropie constante. Pour mesurer cette quantité, on utilise le résultat à pression constante

$$T dS = C_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} dH \quad (7.185)$$

ce qui donne, avec $dS = 0$ et la relation de Maxwell ci-dessus

$$\Delta T = - \int_0^H \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H'} dH'. \quad (7.186)$$

Du côté théorique, voici sur la figure (7.3) ces deux quantités sur un diagramme de phase pour le gadolinium :

Ce composé est idéal du point de vue technique pour la réfrigération à la température de la pièce, mais il coûte trop cher. La réfrigération magnétique aujourd'hui est utilisée entre autre pour refroidir vers des très basses températures. Pour une revue récente, voir M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and A. Kedous-Lebouc, *Applied Physics Reviews* 4, 021305 (2017).

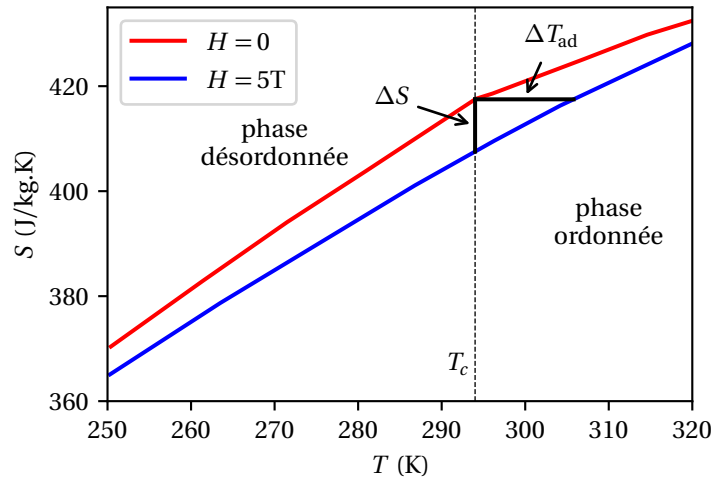


FIGURE 7.3

Diagramme de phase champ moyen pour le gadolinium, indiquant les quantités ΔS et ΔT . Données tirées de A. M. Tishin and Yu. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications* (IOP Publication, Bristol, UK, 2003).

7.6 Exemple de calcul dans l'ensemble grand canonique : hémoglobine et transport d'oxygène

L'ensemble grand canonique est particulièrement utile dans le cas quantique, mais il trouve aussi des applications dans des cas où la mécanique classique paraît à première vue suffisante. C'est un des ces exemple que nous traitons ici.

L'hémoglobine est un pigment du sang qui assure le transport de l'oxygène et du gaz carbonique entre l'appareil respiratoire et l'organisme. Elle est composée de quatre segments contenant un groupe hème, c'est-à-dire une molécule organique différente des protéines qui contient un atome de fer sur lequel peut se fixer l'oxygène. La myoglobine est plus simple. Elle contient un seul groupement hème. On la retrouve surtout dans les muscles. Elle emmagasine l'oxygène, plutôt que de le transporter, comme l'hémoglobine.

Nous allons étudier la myoglobine, qui contient un seul ion fer situé au coeur de l'hème, illustrée à la figure 7.4. L'hème forme la partie active de la myoglobine. Nous cherchons la probabilité que l'oxygène se fixe sur le fer, étant donné la température et la pression d'oxygène environnante.

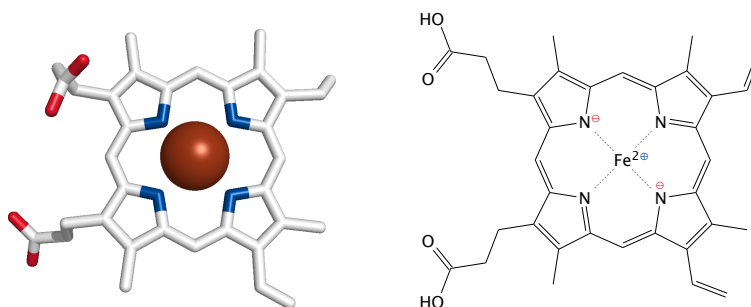


FIGURE 7.4

Illustration de l'hème contenant le fer où se fixe l'oxygène. Le fer et ses liaisons sont en orange. Avec permission de l'auteur.

Nous allons analyser un modèle simpliste du fonctionnement de la molécule de myoglobine, plus particulièrement de l'absorption d'oxygène. Supposons qu'une et une seule molécule d'oxygène O_2 puisse s'attacher à un groupement fer situé sur la myoglobine (Cet état de fait vient des niveaux d'énergie de ces atomes et est donc un phénomène quantique). On choisit le zéro d'énergie de telle sorte que l'énergie de ce groupement fer soit 0 lorsqu'il est libre, et ε lorsqu'il est occupé par de l'oxygène.

On peut considérer chaque myoglobine comme étant un système indépendant en contact avec un réservoir de chaleur et d'oxygène formé par le milieu environnant. On peut donc calculer la probabilité que le groupement fer soit occupé en raisonnant à partir de l'ensemble grand canonique où on prend une seule molécule de myoglobine. L'ensemble grand canonique nous dit que

$$P(E = \varepsilon, N = 1) = \frac{1}{\Xi} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \quad (7.187)$$

$$P(E = 0, N = 0) = \frac{1}{\Xi} \quad (7.188)$$

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

où

$$\Xi = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \quad (7.189)$$

puisque'il n'y a que deux états possibles.

Le nombre moyen de molécules d'oxygène sur une molécule de myoglobine en fonction de ε, μ et de $k_B T$ est maintenant facile à obtenir :

$$\langle n \rangle = 1 \cdot \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} + 0 \cdot \frac{e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (7.190)$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (7.191)$$

qui est le même résultat que la distribution de Fermi Dirac pour l'occupation d'un niveau d'énergie par des fermions, comme vous verrez à la session prochaine.

Puisqu'on a toute la distribution de probabilité, on peut aussi obtenir l'écart-type des fluctuations du nombre de molécules d'oxygène sur une molécule de myoglobine en fonction de ε, μ et de $k_B T$. La variance s'obtient de

$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = 1 \cdot \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} - \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \right)^2 \quad (7.192)$$

$$= \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle). \quad (7.193)$$

L'écart type est la racine carrée de ce résultat.

Les données obtenues expérimentalement (par spectroscopie optique) pour la fraction de myoglobine chevaline liée à un oxygène en fonction de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures en celsius sont illustrées à la figure (7.5).

On peut identifier $\langle n \rangle$ calculé ci-dessus dans l'ensemble grand canonique à cette fraction. En supposant que l'oxygène est en phase gazeuse, on peut calculer son potentiel chimique à l'aide de l'Éq.(5.342) pour dF et du résultat pour l'énergie libre d'un gaz parfait Éq.(7.36)

$$F(T, V, N) = -N k_B T \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] - N k_B T, \quad (7.194)$$

ce qui donne

$$\mu = \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \ln \left(\frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3} \right). \quad (7.195)$$

Le potentiel chimique qui entre dans l'expression pour $\langle n \rangle$ est le même que celui que nous venons d'estimer car il y a équilibre thermodynamique. Sachant que $pV = N k_B T$ pour l'oxygène dans ces conditions, on peut réécrire l'expression pour $\langle n \rangle$ en fonction de la pression d'oxygène de la façon suivante

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{1}{\frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3} e^{\beta\varepsilon} + 1} \quad (7.196)$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{p} k_B T \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{p}{p + p_{50}} \quad (7.197)$$

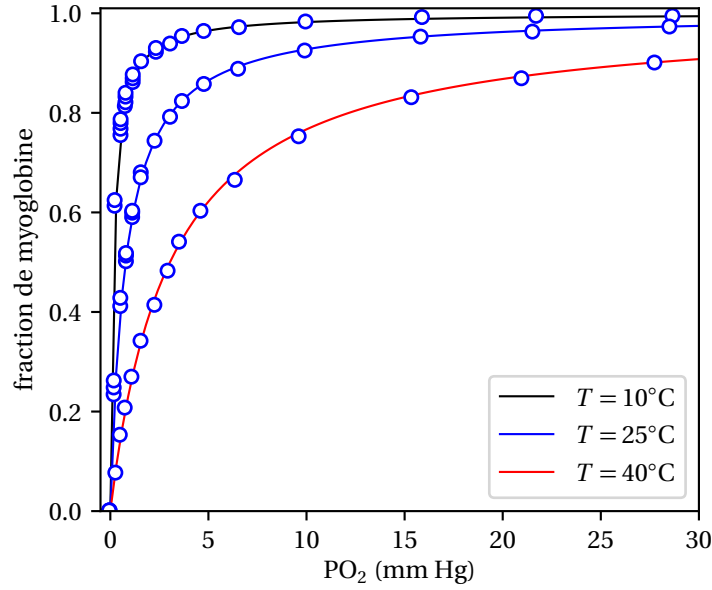


FIGURE 7.5

Fraction des myoglobines auxquelles est lié de l'oxygène en fonction de la pression d'oxygène et pour différentes températures exprimées en celcius. Les courbes sont des lissages avec l'équation dite de Hill dérivée ici. Données tirées de <http://jap.physiology.org/content/82/1/86>.

où la constante p_{50} ayant des unités de pression est définie par

$$p_{50} \equiv k_B T \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{\beta \varepsilon} = (2\pi)^{3/2} \frac{k_B T}{\lambda_{th}^3} e^{\beta \varepsilon}, \quad (7.198)$$

soit, à une constante près, $k_B T$ divisé par le volume quantique par particule (ou volume donné par le cube de la longueur d'onde thermique de de Broglie) à la température T fois le facteur de Boltzmann venant de la différence d'énergie entre un oxygène libre et un oxygène lié à la myoglobine. Pour le membre de droite, nous avons utilisé la définition de la longueur d'onde thermique de de Broglie Eq. (7.72).

Remarque 7.40. Cette équation (7.198) pour p_{50} rappelle qu'en général la pression a des contributions venant de l'énergie cinétique (ici le préfacteur) et des contributions venant de l'énergie potentielle (ici le facteur de Boltzmann).

Les lissages à la figure (7.5) sont faits à l'aide de l'équation (7.197) que les physiologistes appellent équation de Hill. Cette notation p_{50} des physiologistes vient du fait que c'est la valeur de la pression d'oxygène $p = p_{50}$ à laquelle $\langle n \rangle = 50\%$. La valeur de p_{50} en milieu physiologique dépend du pH de l'eau et de d'autres facteurs. La valeur de p_{50} extraite expérimentalement apparaît à la figure (7.6)

La signification physiologique de tout ça est expliquée par la figure (7.7).

Remarque 7.41. La constante de Planck apparaît explicitement dans l'expression pour p_{50} Eq. (7.198). Cette constante apparaît là parce que l'entropie d'un gaz parfait classique, et par conséquent son

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

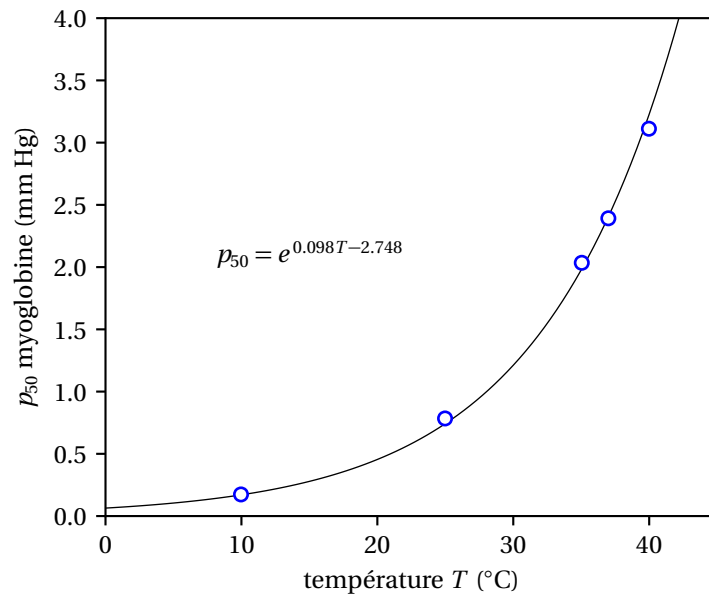


FIGURE 7.6

Valeur de p_{50} pour l'équation de Hill extraite expérimentalement. Données tirées de <http://jap.physiology.org/content/82/1/86>.

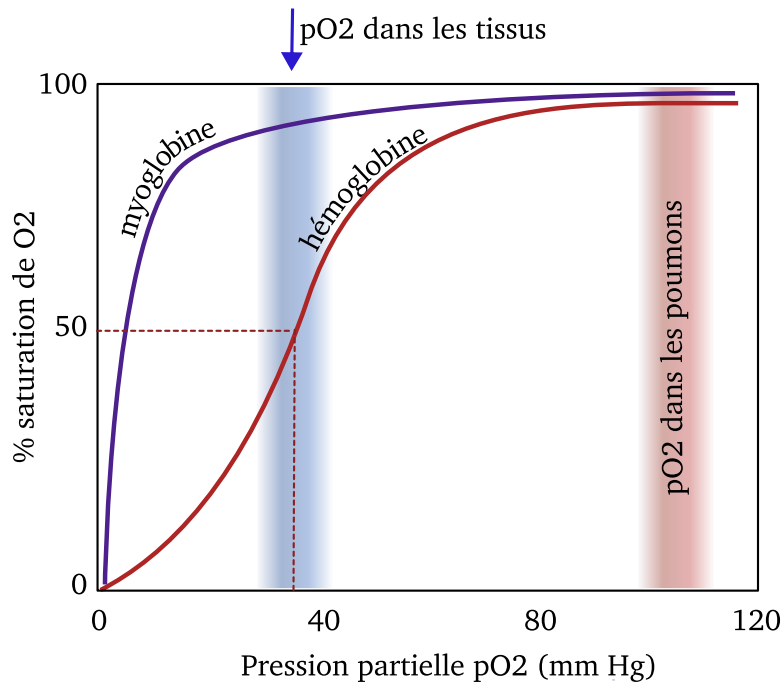


FIGURE 7.7

Dans la molécule hémoglobine, formée de quatre myoglobine, on voit que dans les conditions physiologiques des tissus, la réponse à une variation de concentration d'oxygène est optimale.

énergie libre, dépendent de la constante de Planck. C'est elle qui permet de compter les états, même dans cette limite classique. Cette constante apparaît aussi de façon très générale dans les réactions chimiques à travers la loi de masse-action que vous verrez à la prochaine session. Ce résultat que nous avons obtenu pour p_{50} est remarquable car il suggère qu'on peut mesurer expérimentalement la constante de Planck dans les équilibres chimiques. C'est entre autres ce qui a mené aux résultats expérimentaux expliqués par la loi de Sakur-Tetrode. La constante de Planck apparaît ici dans un contexte où elle n'a rien à voir avec les photons, contexte dans lequel elle a été introduite pour la première fois. La mécanique quantique, sa bizarrerie et sa constante h sont les mêmes pour tous les constituants de la matière. La mécanique statistique met h au grand jour dans des phénomènes macroscopiques, comme nous l'avons vu avec les vibrations cristallines et leur effet sur la chaleur spécifique, le paramagnétisme, et, ici, les réactions chimiques. Ce ne sont que quelques exemples. Vous en rencontrerez bien d'autres dans votre cours de physique.

7.7 Théorie cinétique des gaz dilués à l'équilibre

Nous étudions dans cette section un sujet qui s'avère en fait être un des plus vieux de la mécanique statistique. La théorie cinétique des gaz. Nous ne considérerons ici que les aspects "statiques" des gaz, c'est à dire les distributions à l'équilibre, sans poser de grandes questions sur les phénomènes hors d'équilibre thermodynamique. Pour parler de ces phénomènes il faut introduire les notions clés de libre parcours moyen et de section efficace. Nous ne reviendrons sur ces questions qu'à la fin de la prochaine session. Nous évoquerons quand même la notion de libre parcours moyen dans la section d'ouverture qui sera un rappel historique. En se posant ici des questions qui vont au-delà des valeurs moyennes nous commençons à construire les outils dont nous aurons besoin plus tard pour vraiment discuter de la théorie cinétique des gaz. Nous verrons comment mesurer la distribution des vitesses et nous discuterons les phénomènes qui se produisent lorsqu'un gaz s'échappe par un petit trou. Nous verrons des conséquences pratiques de ce phénomène dans la fabrication de jauges à pression et même dans le développement de l'énergie nucléaire. La compréhension microscopique de la distribution des vitesses et du processus de collision avec un mur nous fera retrouver encore une fois la loi de Boyle pour la pression.

7.7.1 Un peu d'histoire : Maxwell et la théorie cinétique des gaz ¹⁷

James Clerk Maxwell est né en 1831 à Glasgow, à une centaine de kilomètres d'Édimbourg. Son enfance ressemble vaguement à celle de Newton, à la campagne. À l'âge de dix ans, il arrive à l'Académie d'Édimbourg. Il a un accent écossais à couper au couteau et s'habille de vêtements étranges dessinés par son père, indépendant et inventif. Ses collègues le surnomment "l'Idiot", dans le sens de "l'idiot du village". On se rend compte cependant très rapidement qu'il est un esprit brillant. Il s'intéresse beaucoup aux couleurs. Plus tard, en 1861, il réalisera même la première "diapositive couleur" représentant un tissu écossais à l'aide de trois plaques photographiques superposées.

Maxwell entre à Cambridge, au collège des écossais en 1850. C'est là qu'enseigne le futur Lord Kelvin. C'est même le père de Kelvin qui avait conseillé ce collège au père de Maxwell. Kelvin deviendra

17. Maury, p.129-131, 133, 150-152

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

en quelque sorte le "parrain" de Maxwell. Pour un concours, le prix Adams, Maxwell étudie les anneaux de Saturne et démontre que pour être stables ils doivent être composés de petits blocs solides indépendants. C'est par cet article qu'il a commencé à se faire connaître.

Il quitte Cambridge en 1856 à l'âge de 25 ans pour aller enseigner à Aberdeen dans son Écosse natale. Il y publie son premier article sur l'électromagnétisme. Boltzmann comparera le deuxième article de Maxwell à un chef d'oeuvre de musique symphonique, ce qui, venant d'un mélomane viennois, est un compliment de taille. Le premier article de Boltzmann sera un prolongement direct de celui de Maxwell. Pour la petite histoire, mentionnons qu'au moment où Maxwell écrit ce fameux deuxième article, il est à la recherche d'un emploi. Son collègue d'Aberdeen vient de fusionner avec un autre pour former une université unique et comme cela laissait un physicien de trop les administrateurs ont décidé dans leur infinie sagesse que cet "excédentaire" serait Maxwell. À Édimbourg on lui préfère son ami G. Tait. Il se trouve finalement un poste au King's College de Londres où il restera jusqu'en 1865. C'est à partir de cette date qu'il écrira son monumental traité sur l'électromagnétisme dans sa maison natale de Glenlair.

C'est quelques années après son arrivée à Londres et un an après l'article de Clausius sur les gaz en 1858 que Maxwell fait faire un pas de géant à la thermodynamique et à la physique tout entière. Au lieu de ne s'intéresser qu'aux valeurs moyennes comme Clausius, Maxwell fait l'hypothèse que les collisions entre molécules entraînent une distribution où toutes les valeurs sont présentes avec une probabilité connue. Son calcul prend deux pages. On le qualifie d'un peu optimiste mais en tout cas inspiré! Il en fait présentation à la British Association à Aberdeen en 1859. Il publie son article un an plus tard. Cet article contient entre autre un calcul du coefficient de viscosité. Il est arrivé à un résultat tout à fait surprenant : la viscosité d'un gaz ne dépend pas de la pression. Ce résultat lui paraît tellement invraisemblable qu'il lui fait remettre en question la théorie cinétique. Aidé par sa femme il refait les expériences antérieures sur ce sujet, parce qu'elles ne lui paraissent pas concluantes. La confirmation expérimentale de son résultat sur la viscosité le convainc de la validité de la théorie cinétique. Ses expériences lui permettent même de poser les équations qui donneront un moyen d'estimer la taille des molécules.

En effet, la viscosité permet de remonter jusqu'au libre parcours moyen, c'est-à-dire la distance parcourue par les molécules entre les collisions. Clausius avait proposé que ce libre parcours moyen ℓ devrait être égal à $1/(nd^2)$. (Ce résultat peut se retrouver simplement en posant que le volume occupé par une particule se propageant en ligne droite entre deux collisions ℓd^2 est égal au volume moyen par particule $V/N = 1/n$). Si on pouvait trouver une autre relation entre densité n et taille des molécules d , le tour était joué. Loschmidt le fera cinq ans plus tard en posant l'hypothèse que dans un liquide les molécules se touchent. Ceci permettra non seulement d'estimer correctement la taille des molécules, mais aussi de trouver ce qui s'appellera plus tard le nombre d'Avogadro. Suivons le raisonnement. Dans un liquide, Loschmidt pose que la densité est donnée par

$$n_{liq} = \nu \times N_a / V_{liq} = 1/d^3 \quad (7.199)$$

où ν est le nombre de moles, N_a le nombre d'Avogadro et V_{liq} le volume de liquide mesuré contenant les ν moles. À cette époque la chimie nous permettait de savoir combien de moles contenait un liquide mais on ne connaissait pas le nombre d'Avogadro. Au mieux donc, on pouvait mesurer

$$\nu / V_{liq} = N_a / d^3 \quad (7.200)$$

Par contre le libre parcours moyen dans un gaz est donné par

$$\ell = 1/(nd^2) = V/(\nu \times N_a \times d^2) \quad (7.201)$$

Les deux seules quantités qui ne sont pas directement mesurées dans ces équations sont donc le nombre d'Avogadro et la taille des molécules qui peuvent donc tous les deux être trouvés à partir des deux équations précédentes. (Le nombre de Loschmidt est le nombre de molécules dans un cm^3 de gaz parfait à température et pression normales).

Dans ce même article de 1860, Maxwell énonce le principe d'équipartition de l'énergie sous la forme suivante : Tous les degrés de liberté ont la même énergie cinétique. Cela le mène tout droit au paradoxe des molécules diatomiques, auxquelles il attribue six degrés de liberté alors que par comparaison avec les gaz monoatomiques on en observe que cinq! (A-t-il aussi associé $k_B T/2$ à l'énergie potentielle de la vibration?). Nous savons qu'il faudra attendre la mécanique quantique pour résoudre ce problème. En 1867 Maxwell prouvera que si les molécules ont la distribution de vitesse qu'il postule, alors les collisions ne la modifient pas. L'année d'après Boltzmann étend le résultat de Maxwell au cas où un champ gravitationnel est présent (déjà vu?) et en cours de démonstration est amené à postuler que la probabilité qu'une molécule ait une certaine énergie est donnée par $e^{-E/k_B T}$. Ceci devient le fondement de la mécanique statistique. Boltzmann en donnera une dérivation encore plus fondamentale plus tard. Maxwell mourut en 1879 à l'âge de quarante-huit ans. Il est beaucoup plus connu pour ses contributions à l'électromagnétisme, mais comme la plupart des géants de la physique qui suivront, dont Einstein, il aura fait des contributions fondamentales à la physique statistique.

7.7.2 Distribution des vitesses de Maxwell¹⁸

Encore une fois, considérons un gaz de molécules identiques de masse m . S'il n'y a pas de force extérieure, l'énergie d'une molécule en particulier est donnée par la somme de l'énergie cinétique de son centre de masse, plus l'énergie venant des autres degrés de liberté "internes" de la molécule (c'est le théorème de König en mécanique)

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \epsilon_{int} \quad (7.202)$$

En supposant le gaz suffisamment dilué, nous pouvons négliger les interactions entre molécules. C'est l'approximation du gaz parfait. Toujours dans cette limite, le mouvement du centre de masse de chaque molécule peut être considéré dans la limite classique. En général les degrés de liberté internes doivent être analysés à l'aide de la mécanique quantique! Cette dichotomie dans la description ne pose pas de problème.

Comme Maxwell, nous voulons ici aller plus loin que de seuls énoncés thermodynamiques. Nous allons étudier les détails de la distribution de vitesse. Une molécule en particulier peut être considérée comme en contact avec un réservoir de chaleur et nous pouvons lui appliquer la distribution canonique. En d'autres mots, la probabilité que son centre de masse se trouve dans un élément de volume $d^3r d^3p$ de l'espace des phases alors qu'elle occupe un niveau d'énergie interne ϵ_s est, comme au chapitre six, donnée par

$$P_s(r, p) d^3r d^3p = \frac{e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + \epsilon_s\right)} d^3r d^3p / h^3}{\sum_{s'} \int \dots \int e^{-\beta\left(\frac{p'^2}{2m} + \epsilon_{s'}\right)} d^3r' d^3p' / h^3} \quad (7.203)$$

Comme d'habitude le dénominateur nous assure que la probabilité est bien normalisée.

18. Reif, Sec. 7.9

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

Nous ne nous intéresserons pas au niveau d'énergie interne de la molécule, ce qui veut dire que nous pouvons utiliser la règle du OU pour calculer la probabilité sans égard à l'état interne. Ceci se fait en sommant sur tous les états internes possibles ϵ_s . Dans ce cas, les termes faisant référence à l'énergie interne se simplifient au numérateur et au dénominateur et il ne reste que

$$P(r, p) d^3r d^3p = \frac{e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}\right)} d^3r d^3p}{\int \dots \int e^{-\beta\left(\frac{p'^2}{2m}\right)} d^3r' d^3p'} \quad (7.204)$$

En pratique, nous voulons connaître le nombre moyen de particules situées dans une région donnée de l'espace des phases. Appliquant encore la règle du OU, on trouve cette quantité simplement en multipliant la probabilité ci-dessus par le nombre total de molécules N . De plus, nous verrons qu'en pratique il est plus facile de mesurer la vitesse. Celle-ci étant reliée à la quantité de mouvement par $p = mv$, il est facile de déduire l'expression

$$f(r, v) d^3r d^3v = NP(r, p) d^3r d^3p \quad (7.205)$$

pour la quantité $f(r, v) d^3r d^3v$ qui a l'interprétation suivante.

Définition 7.1. La fonction $f(r, v) d^3r d^3v$ représente le nombre moyen de molécules dont le centre de masse est situé entre r et $r+dr$, et la vitesse entre v et $v+dv$. C'est pour cette quantité que nous dériverons, à la prochaine session, la fameuse équation de Boltzmann, qui permet de calculer les propriétés de transport.

Réécrivant $P(r, p)$ en fonction des vitesses, nous avons

$$f(r, v) d^3r d^3v = N \frac{e^{-\beta\left(\frac{mv^2}{2}\right)} d^3r d^3v}{\int \dots \int e^{-\beta\left(\frac{mv'^2}{2}\right)} d^3r' d^3v'} = \quad (7.206)$$

$$= n \frac{e^{-\beta\left(\frac{mv^2}{2}\right)}}{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left(\frac{mv'^2}{2}\right)} d^3v'} d^3r d^3v \quad (7.207)$$

Dans la dernière ligne, nous avons fait l'intégrale sur le volume et utilisé la définition $n = N/V$. L'intégrale au dénominateur est facile à faire lorsqu'on se souvient que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = \sqrt{2\pi\sigma^2} \quad (7.208)$$

Utilisant ce résultat, nous trouvons

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left(\frac{mv'^2}{2}\right)} d^3v' = \left[\int e^{-\beta\left(\frac{mv^2}{2}\right)} dv \right]^3 \quad (7.209)$$

$$= \left[\sqrt{\frac{2\pi}{m\beta}} \right]^3 \quad (7.210)$$

Substituant cette normalisation dans l'expression pour $f(r, v)$ il nous reste

$$f(v) d^3r d^3v = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3r d^3v \quad (7.211)$$

Ce résultat s'appelle la distribution des vitesses de Maxwell. Nous avons enlevé la dépendance en r dans f à gauche puisqu'elle n'apparaît pas à droite. En fait, par symétrie, nous pouvions prévoir ce résultat dès le début. De plus, encore par symétrie, on remarque que la distribution de vitesses ne dépend pas de la direction, mais seulement de la grandeur de celle-ci! Pour vérifier une réponse, il est toujours important de s'assurer qu'elle est bien cohérente avec les symétries du problème.

Dans les sections qui suivent, nous essaierons d'extraire le maximum de conséquences de cette distribution de vitesses.

7.7.3 Autres distributions de vitesses et valeurs moyennes ¹⁹

Dans cette sous-section, nous allons obtenir différentes quantités observables reliées à la vitesse. Nous verrons en particulier que vitesse la plus probable, vitesse *r.m.s.* et grandeur de vitesse moyenne sont toutes des quantités différentes! Laquelle de ces moyennes est pertinente dépend du problème physique considéré.

Distribution pour une composante de la vitesse

Physiquement, nous nous attendons à ce que les composantes de la vitesse soient des variables statistiquement indépendantes, c'est-à-dire que la probabilité d'obtenir une certaine valeur pour le vecteur vitesse \mathbf{v} soit le produit des probabilités pour obtenir chacune des composantes. Ceci se vérifie facilement soit en partant du résultat

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T}} d^3\mathbf{v} \quad (7.212)$$

et en intégrant sur deux des composantes, soit en retournant à l'expression originale à partir de laquelle nous avons trouvé ce résultat

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = NP(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{p} = N \frac{e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right)} d^3\mathbf{p}}{\int \dots \int e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \right)} d^3\mathbf{p}'} \quad (7.213)$$

$$= n \frac{e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} e^{-\beta \frac{mv_y^2}{2}} e^{-\beta \frac{mv_z^2}{2}} dv_x dv_y dv_z}{\int \int \int e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} e^{-\beta \frac{mv_y^2}{2}} e^{-\beta \frac{mv_z^2}{2}} dv_x dv_y dv_z} \quad (7.214)$$

De là, nous pouvons écrire

$$\frac{f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}}{n} = \left(\frac{g(v_x)}{n} dv_x \right) \left(\frac{g(v_y)}{n} dv_y \right) \left(\frac{g(v_z)}{n} dv_z \right) \quad (7.215)$$

où

$$g(v_x) = n \frac{e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x}{\int e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x \quad (7.216)$$

19. Reif, Sec. 7.10

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

est le nombre moyen de molécules par unité de volume ayant une composante x de vitesse comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ indépendamment de la valeur des autres composantes.

Les propriétés importantes de cette distribution sont les suivantes.

- La valeur moyenne d'un des composantes de vitesse s'annule, comme nous aurions pu nous y attendre par symétrie

$$\overline{v_x} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x \quad (7.217)$$

Mathématiquement, nous voyons par simple changement de variable que n'importe quel moment impair s'annulera

$$\overline{v_x^k} = -\overline{v_x^k} = 0 \quad ; \quad k \text{ impair} \quad (7.218)$$

car la distribution est paire et l'intégrale est sur un intervalle symétrique autour de zéro.

- La vitesse quadratique moyenne selon une direction (*root mean square*, d'abréviation *r.m.s.* en anglais) par contre est donnée par

$$\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (7.219)$$

$$\boxed{v_{r.m.s.}^x = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}} \quad (7.220)$$

comme nous pouvons le trouver en faisant directement l'intégrale gaussienne. Ce résultat est évidemment cohérent avec le théorème d'équipartition

$$\frac{1}{2} \overline{m v_x^2} = \frac{1}{2} k_B T \quad (7.221)$$

Distribution des grandeurs de vitesse

À partir de la distribution de base $f(v)$ nous pouvons aussi trouver

$F(v)dv$ le nombre moyen de molécules par unité de volume dont la grandeur de la vitesse $v \equiv |v|$ est comprise entre v et $v + dv$

Cette distribution est différente des précédentes parce que nous ne demandons pas la direction de la vitesse, mais simplement sa grandeur. Ceci veut dire que nous pouvons obtenir $F(v)$ à partir de $f(v)$ simplement en intégrant celle-ci sur toutes les directions possibles de la vitesse. Plus explicitement, en transformant d^3v en coordonnées polaires, nous trouvons

$$F(v)dv = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) v^2 dv f(v) \quad (7.222)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) v^2 n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (7.223)$$

L'intégrale sur les angles solides donne simplement l'angle solide total 4π puisque rien dans l'intégrand ne dépend de cet angle. Il ne nous reste donc que

$$F(v)dv = 4\pi v^2 f(v)dv \quad (7.224)$$

$$= 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (7.225)$$

Cette distribution n'est plus symétrique autour de $v = 0$. En fait, étant donné sa définition, v ne peut pas prendre de valeurs négatives! Notons aussi que cette fonction a un maximum, tel qu'illustré à la FIGURE 7.10.3 de Reif. Analytiquement, cela vient du fait que v^2 est une fonction monotone croissante alors que l'exponentielle est monotone décroissante. La position du maximum se calcule simplement en posant la dérivée première égale à zéro

$$\frac{F(v)}{dv} = 0 \quad (7.226)$$

$$= 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(2v - v^2 \frac{2m}{2k_B T} \right) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (7.227)$$

dont la solution est

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (7.228)$$

La grandeur moyenne du vecteur vitesse est différente tant de la valeur *r.m.s.* que de la valeur moyenne. C'est cette valeur moyenne qui sera pertinente au calcul du nombre de molécules traversant un petit trou par unité de temps, un problème que nous discuterons ci-dessous. Pour calculer cette vitesse moyenne, il suffit d'évaluer l'intégrale. Elle se fait simplement en changeant de variables et en intégrant par parties

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^\infty v F(v) dv = \frac{1}{n} \int_0^\infty 4\pi v^3 f(v) dv \quad (7.229)$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (7.230)$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \frac{dv^2}{2} \quad (7.231)$$

$$= 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 \int_0^\infty x e^{-x} dx \quad (7.232)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \left[(-e^{-x} x) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-x} dx \right] \quad (7.233)$$

$$= \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \times [1] \quad (7.234)$$

d'où

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \quad (7.235)$$

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

Finalement, la valeur *r.m.s.* s'obtient en faisant la moyenne de v^2 avec la distribution $F(v)$ ou plus simplement en remarquant que

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) \quad (7.236)$$

$$= 3 \left(\frac{k_B T}{2} \right) \quad (7.237)$$

ce qui nous donne pour la valeur *r.m.s.* de la vitesse, et pas seulement d'une de ses composantes,

$$\boxed{\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{2}}} \quad (7.238)$$

Les trois mesures de la distribution de vitesse que nous avons obtenu dans cette section sont encadrées. On trouve que la vitesse moyenne est 1.128 fois plus grande que la valeur la plus probable et que la vitesse *r.m.s.* quant à elle est 1.224 fois plus grande que la valeur la plus probable. En fait, en n'importe quelle circonstance, comme nous possédons la distribution de vitesse au complet, nous pouvons évaluer ce qui est le plus approprié à la situation physique d'intérêt, ce que nous nous empressons de faire dans les sections suivantes. Nous ne pouvons pas cependant conclure sans mentionner un ordre de grandeur pour la vitesse des molécules d'azote N_2 dans l'air :

$$v_{r.m.s.} \approx 5 \times 10^4 \text{ cm/s} \approx 500 \text{ m/s} \quad (7.239)$$

7.7.4 Nombre de molécules frappant une surface²⁰

Nous commençons maintenant les sous-section qui nous permettrons de traiter plusieurs problèmes physiques différents où notre connaissance des détails de la fonction de distribution nous seront utiles.

Notre première question est la suivante : Combien de molécules par unité de temps frappent une surface donnée de la paroi du contenant. Ayant répondu à cette question, nous pourrions en aborder d'autres, comme par exemple combien de molécules sortiront par un petit trou, ou quelle est la pression !

Calcul grossier

Nous procédons d'abord par un calcul très qualitatif qui nous permettra de montrer que Φ_0 , le nombre de molécules frappant la paroi par unité de temps et par unité de surface est

$$\Phi_0 \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \quad (7.240)$$

où comme dans les sections précédentes, \bar{v} est la vitesse thermique moyenne des molécules de n leur densité. La quantité Φ_0 s'appelle un *flux de particules*. Bien que le facteur $1/6$ soit remplacé par $1/4$ dans le calcul plus exact que nous donnerons ci-dessous, les arguments physiques présentés ici suffisent à trouver que Φ_0 est proportionnel à la vitesse moyenne et à la densité, un résultat qui en soit n'est pas négligeable. Si le calcul plus exact ne reproduit pas cette dépendance, c'est qu'il y

20. Reif, Sec. 7.11

a quelque chose que nous ne comprenons pas ou bien une erreur de calcul que nous avons faite! Allons-y donc pour le calcul grossier.

Considérons le mur de droite ayant une surface A . Les particules se déplaçant vers la droite et situées à une distance $dx = \bar{v} dt$ iront frapper le mur. Il faudra regarder en détail les directions des vitesses mais pour le moment, il suffit de supposer que toutes les particules ont la vitesse moyenne. Il n'y a cependant que les particules allant vers la droite qui frapperont le mur, ce qui ne représente qu'une direction sur six possibles en trois dimensions. Donc, le nombre de particules par unité de volume ayant cette direction pour leur vitesse est égal à $n/6$. En multipliant par le volume de gaz qui ira frapper le mur, $dV = A \bar{v} dt$ nous obtenons que le nombre de particules frappant le mur en un temps dt est égal à

$$\frac{n}{6} (A \bar{v} dt) \quad (7.241)$$

Le flux est défini comme le nombre de particules par unité de temps par unité de surface, donc

$$\Phi_0 \approx \frac{1}{A dt} \frac{n}{6} (A \bar{v} dt) = \frac{n}{6} \bar{v} \quad (7.242)$$

Nous pouvons exprimer ce résultat en fonction de la pression et de la température puisque

$$n = \frac{p}{k_B T} \quad (7.243)$$

et

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (7.244)$$

$$\bar{v} \propto \sqrt{\bar{v}^2} \propto \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (7.245)$$

donc

$$\Phi_0 \approx \frac{n}{6} \bar{v} \propto \frac{p}{\sqrt{m k_B T}} \quad (7.246)$$

Calcul plus exact

Comme sur la figure (7.8), on considère les particules situées dans un cylindre dont l'axe de symétrie est incliné d'un angle θ par rapport à la normale au mur. On suppose que la surface intersectant le mur est dA . Les particules qui frapperont le mur dans la petite surface dA sont celles ayant une vitesse v dirigée le long de l'axe de symétrie du cylindre et qui sont en plus situées à une distance plus petite que $v dt$ du mur. Les autres molécules frapperont le mur ailleurs, ou ne frapperont pas. (Notez qu'on prend dt suffisamment petit pour que les molécules ne fassent pas de collision pendant cet intervalle de temps).

Le volume du petit cylindre est

$$v dt (dA \cos \theta) \quad (7.247)$$

Le nombre de molécules par unité de volume ayant une vitesse comprise entre v et $v + dv$ est par contre donné par

$$f(v) dv \quad (7.248)$$

Donc, le nombre de molécules venant de la direction considérée qui frappera la paroi est donné par le produit des deux résultats précédents,

$$f(v) dv \times v dt (dA \cos \theta) \quad (7.249)$$

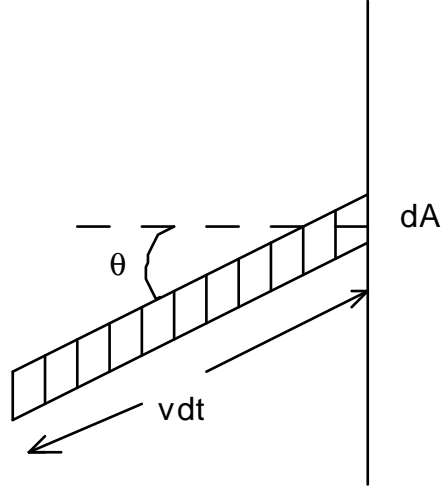


FIGURE 7.8

Schéma pour le calcul de la probabilité pour frapper la surface.

et le flux venant d'un élément de volume d^3v de l'espace des vitesses est obtenu en divisant par $dAdt$

$$\Phi_0(v) d^3v = v \cos \theta f(v) d^3v \quad (7.250)$$

Pour obtenir le flux total, il faut intégrer sur toutes les grandeurs de vitesses possibles, ainsi que sur toutes les orientations de cylindres possibles. Les orientations des cylindres correspondent à celles des vitesses. On choisit l'angle azimuthal ϕ pour représenter les rotations autour de la normale à la surface du mur. Si on laisse ces angles prendre toutes les valeurs entre zéro et 2π , alors les angles θ ne peuvent prendre que les valeurs comprises entre 0 et $\pi/2$. Les autres angles correspondent à des particules allant vers la gauche. Nous sommes donc prêts pour le calcul. L'élément d^3v doit d'abord être exprimé en coordonnées sphériques

$$\Phi_0 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \int_0^\infty dv v^2 \Phi_0(v) \quad (7.251)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \int_0^\infty dv v^3 \cos \theta f(v) \quad (7.252)$$

Comme la distribution de vitesse ne dépend pas de la direction, les intégrales angulaires peuvent être faites

$$\Phi_0 = 2\pi \left. \frac{\cos^2 \theta}{2} \right|_0^1 \int_0^\infty dv v^3 f(v) \quad (7.253)$$

$$= \pi \int_0^\infty v^3 f(v) \quad (7.254)$$

Ce résultat peut s'exprimer en fonction de la valeur moyenne de la vitesse telle que calculée dans une sous-section précédente

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int \int \int v f(v) d^3v \quad (7.255)$$

$$= \frac{1}{n} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^\infty dv v^2 v f(v) \quad (7.256)$$

$$= \frac{4\pi}{n} \int_0^\infty dv v^2 v f(v) \quad (7.257)$$

Substituant dans l'expression pour le flux, nous obtenons notre résultat final

$$\Phi_0 = \frac{n\bar{v}}{4} \quad (7.258)$$

Tel que promis, ce résultat ne diffère que par un facteur numérique de ce que nous avons trouvé par des arguments simples. Utilisant notre résultat antérieur pour la valeur moyenne de la vitesse, et la loi des gaz parfaits, nous obtenons

$$\Phi_0 = \frac{p}{4k_B T} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (7.259)$$

$$= \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (7.260)$$

À part le facteur numérique, ce résultat correspond bien à ce que nous avons trouvé dans le calcul simple.

7.7.5 Effusion²¹

Il nous faut parler ici intuitivement du libre parcours moyen. Le libre parcours moyen est la distance moyenne entre collisions dans un gaz. Lorsqu'on perce un trou dans la paroi d'un contenant de gaz et que ce trou est plus grand que le libre parcours moyen, alors le gaz quitte le contenant par un processus qui ressemble à l'écoulement d'un liquide. En d'autres mots, la disparition de molécules de gaz par le trou change radicalement la pression derrière. Par contre, si le trou est beaucoup plus petit que le libre parcours moyen dans le gaz, les particules s'échapperont une par une, modifiant très peu les conditions d'équilibre du gaz qui reste derrière. Ce processus s'appelle l'effusion. Il a plusieurs applications.

- On peut se servir de ce phénomène pour mesurer la distribution de Maxwell. En effet, en glissant à vitesse constante une plaque sensible parallèlement à la surface tout de suite après avoir ouvert le trou, les molécules plus rapides atteindront cette plaque plus rapidement que les plus lentes. Évidemment, il faut placer d'autres trous entre la plaque sensible et le contenant pour focaliser les molécules. On peut aussi faire tourner deux roues dentées (dispositif de Fizeau) pour sélectionner une vitesse particulière.
- On peut séparer des molécules de masse différentes en ouvrant de petits trous (filtre) dans une paroi. Les molécules plus légères vont plus vite, leur flux sera plus grand et elles sortiront donc plus rapidement. On peut se servir de ce phénomène en particulier pour séparer les isotopes. C'est historiquement le processus qui fut utilisé pour séparer l'isotope d'uranium fissile du non-fissile pour fabriquer les premières bombes atomiques pendant la deuxième guerre mondiale. En fait, c'était la séparation des isotopes qui était l'obstacle majeure à la fabrication de ces bombes. L'uranium était d'abord mis sous forme de UF_6 gazeux.

21. Reif, Sec. 7.12

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

- Il faut tenir compte du phénomène d'effusion lorsqu'on mesure la pression dans un cryostat à basse température à partir d'un tube de mercure dont l'autre extrémité est à la température de la pièce. En effet, à basse température le libre parcours moyen est très long, donc les atomes s'échappant du bain d'hélium dont on veut mesurer la pression sortiront souvent par effusion, alors que le mercure à l'extérieur à la température de la pièce réfléchira ces atomes d'hélium dans le bain. Dans la situation stationnaire, qui est indépendante du temps, mais pas à l'équilibre thermique, il y aura autant d'atomes d'hélium entrant que d'atomes d'hélium sortant. Les flux seront donc égaux, ce qui veut dire que

$$\frac{p_{\text{froid}}}{\sqrt{T_{\text{froid}}}} = \frac{p_{\text{chaud}}}{\sqrt{T_{\text{chaud}}}} \quad (7.261)$$

Donc, pour un bain d'hélium à $0.5K$ et un manomètre à $300K$,

$$p_{\text{froid}} = \left(\sqrt{\frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}} \right) p_{\text{chaud}} \sim \frac{p_{\text{chaud}}}{25} \quad (7.262)$$

La pression mesurée, p_{chaud} , peut donc être drastiquement différente de celle réellement présente dans le bain d'hélium!

7.7.6 Pression et transfert de quantité de mouvement ²²

Nous voulons retrouver la loi des gaz parfait, mais cette fois-ci en considérant en détail le processus de collision avec le mur. Encore une fois, nous faisons d'abord un calcul grossier, puis un calcul plus détaillé.

Calcul grossier

Si une particule a une collision élastique avec le mur de droite, sa quantité de mouvement initiale mv devient $-mv$. La quantité de mouvement échangée avec le mur est donc de $2mv$. Comme la pression est égale à la quantité de mouvement échangée avec le mur par unité de temps par unité de surface, elle peut être obtenue à partir du flux multiplié par le changement de quantité de mouvement par collision, c'est-à-dire

$$p \approx 2m\bar{v}\Phi_0 \approx 2m\bar{v}\frac{1}{6}\bar{v}n \approx \frac{1}{3}n(m\bar{v}^2) \approx \frac{1}{3}n(3k_B T) \quad (7.263)$$

où nous avons utilisé le théorème d'équipartition dans la dernière inégalité. Nous avons obtenu le bon préfacteur par chance. Passons au calcul plus exact.

Calcul plus exact

Le calcul plus exact procède avec la même construction géométrique que pour l'effusion. La différence est qu'il nous faut considérer les collisions. Nous supposons que les collisions avec le mur sont élastiques. Dans ce cas, ce n'est que la composante de quantité de mouvement perpendiculaire au mur qui change de direction lors de la collision. La quantité de mouvement perpendiculaire au mur qui arrive d'un petit cylindre, par unité de temps et par unité de surface, est égale au flux de particules fois la composante de quantité de mouvement le long de la normale au mur, c'est-à-dire

$$(mv \cos \theta) \Phi_0(v) d^3v \quad (7.264)$$

22. Reif, Sec. 7.13

Le changement de quantité de mouvement par unité de temps, par unité de surface est égal à deux fois cette quantité car la quantité de mouvement perpendiculaire au mur change de direction lors d'une collision. La pression est simplement égale à l'intégrale de cette quantité sur le même sous-ensemble de directions que lors du calcul de l'effusion. Nous pouvons donc calculer

$$p = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \int_0^\infty dv v^2 (2mv \cos \theta) \Phi_0(v) \quad (7.265)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \int_0^\infty dv v^2 (2mv \cos \theta) v \cos \theta f(v) \quad (7.266)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \cos^2 \theta \int_0^\infty dv v^2 2m v^2 f(v) \quad (7.267)$$

$$= 2\pi \frac{2m}{3} \int_0^\infty dv v^2 v^2 f(v) \quad (7.268)$$

Nous pouvons comparer ce résultat avec l'expression pour l'énergie cinétique moyenne

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{n} \int \int \int d^3v \frac{1}{2} m v^2 f(v) \quad (7.269)$$

$$= \frac{1}{n} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^\infty dv v^2 \frac{1}{2} m v^2 f(v) \quad (7.270)$$

$$= \frac{1}{n} \frac{4\pi m}{2} \int_0^\infty dv v^2 v^2 f(v) \quad (7.271)$$

Ceci nous permet de réécrire la pression sous la forme

$$p = n \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \quad (7.272)$$

La pression est égale aux deux tiers de l'énergie cinétique moyenne! Il est à noter que ce résultat demeurera valable même lorsque la fonction de distribution $f(v)$ est celle de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein, c'est-à-dire même dans le cas quantique! La dérivation ne dépend pas de la forme précise de cette distribution.

Dans le cas classique cependant, nous utilisons le théorème d'équipartition pour retrouver

$$p = nk_B T \quad (7.273)$$

7.8 Résultats importants du chapitre (moins théorie cinétique)

- La fonction de partition d'un gaz classique se calcule à partir de

$$Z(T, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int d^3 r_1 d^3 r_2 \cdots d^3 r_N d^3 p_1 d^3 p_2 \cdots d^3 p_N \times \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \right) \right] \quad (7.274)$$

Le $N!$ vient de l'indistinguabilité des particules et permet de solutionner le paradoxe de Gibbs. On note que la partie cinétique de la fonction de partition factorise et est facile à évaluer à l'aide d'intégrales gaussiennes.

- Dans le cas particulier où on peut remplacer l'interaction $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ par une interaction qui confine les particules à demeurer dans un volume V , c'est-à-dire

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N u(r_i) \quad (7.275)$$

où

$$u(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_i \text{ est à l'intérieur du contenant} \\ \infty & \text{si } r_i \text{ est à l'extérieur du contenant} \end{cases} \quad (7.276)$$

on obtient alors la fonction de partition pour le gaz parfait,

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N \quad (7.277)$$

d'où on déduit l'énergie libre de Helmholtz

$$F(T, V) = -N k_B T \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] - N k_B T \quad (7.278)$$

et de là toutes les propriétés thermodynamiques du gaz parfait, incluant la relation dite de *Sackur-Tetrode* pour l'entropie.

$$S(T, V) = N k_B \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B \quad (7.279)$$

Cette expression ne mène pas à la situation paradoxale décrite par Gibbs. Avec l'expression ci-dessus, le fait d'enlever et de remettre une paroi dans une enceinte contenant un gaz parfait à l'équilibre est un processus réversible.

- L'expression précédente pour l'entropie mène à une entropie négative lorsque la distance moyenne entre particules est plus petite que la longueur d'onde thermique de De Broglie. Cette dernière quantité, donnée par $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{m k_B T}}$ s'obtient facilement de du principe d'incertitude ainsi que de

$$\Delta p = \sqrt{\overline{p_x^2} - \bar{p}_x^2} = \sqrt{\overline{p_x^2}} = \sqrt{2m \frac{\bar{\epsilon}}{3}} \quad (7.280)$$

où $\bar{\epsilon}$ est l'énergie cinétique moyenne d'un atome

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k_B T \quad (7.281)$$

- *Théorème d'équipartition* : En mécanique statistique *classique*, chaque coordonnée généralisée et chaque quantité de mouvement entrant quadratiquement dans l'expression pour l'énergie, donne une contribution de $\frac{1}{2} k_B T$ à l'énergie totale.
- Par une application simple du théorème d'équipartition, on trouve que la chaleur spécifique d'un gaz parfait monoatomique est donnée par $c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$. On trouve aussi que si on modélise chaque atome d'un solide par un oscillateur harmonique, alors la chaleur spécifique est donnée par la loi de Dulong-Petit, soit $3R$. Une autre application du théorème d'équipartition nous dit que le centre de masse d'une particule macroscopique se déplace sous l'effet de l'agitation thermique avec une vitesse quadratique moyenne donnée par $\frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$. C'est le mouvement Brownien.
- Le calcul quantique des niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique donne $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$ où n est un entier positif. À partir de ce résultat, on peut facilement calculer la fonction de partition de l'oscillateur harmonique et calculer l'énergie libre

$$F(T, V) = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) .$$

De là on peut retrouver la chaleur spécifique à partir de $S = -(\partial F / \partial T)$ et $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$ ou de $E = F + TS$ et $C_V = (\partial E / \partial T)_V$.

- Einstein modélisa les atomes d'un solide par des oscillateurs harmoniques tous de même fréquence. Ce modèle d'Einstein permet de retrouver, pour la chaleur spécifique, la loi de Dulong-Petit à haute température, et l'annulation de la chaleur spécifique à basse température prescrite par la troisième loi.
- On peut modéliser les propriétés magnétiques d'ions indépendants soumis à un champ magnétique en posant que l'énergie de chaque ion est donné par $\epsilon = -\mu \cdot H$ où μ est le moment magnétique. Ce moment magnétique s'exprime en fonction du spin total J de la façon suivante $\mu = g \mu_B J$ où le moment cinétique est $\hbar J$ et où, en unités *c.g.s.*, μ_B le magnéton de Bohr s'exprime en fonction de la masse de l'électron et de constantes fondamentales $\mu_B \equiv \frac{e \hbar}{2mc}$. La constante g est le facteur gyromagnétique. En mécanique quantique que les valeurs permises pour la projection de moment cinétique J_z sont $J_z = m \hbar$; $m = -J, -J+1, \dots, J-1, J$. La fonction de partition pour ce modèle se calcule facilement. On obtient, définissant $\eta \equiv \beta g \mu_B H$,

$$Z(T, H) = \frac{\sinh\left[\eta\left(J + \frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh \frac{\eta}{2}} \quad (7.282)$$

et de là, l'aimantation se calcule ainsi

$$\overline{\mu_z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H} = g \mu_B \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \quad (7.283)$$

$$= g \mu_B \left[\frac{\left(J + \frac{1}{2}\right) \cosh\left[\eta\left(J + \frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left[\eta\left(J + \frac{1}{2}\right)\right]} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \frac{\eta}{2}}{\sinh \frac{\eta}{2}} \right] \quad (7.284)$$

Ce résultat est en accord avec l'expérience sur des sels paramagnétiques.

- Grâce à l'ensemble grand-canonique, on peut calculer facilement et comparer à l'expérience le taux d'occupation de la myoglobine par l'oxygène

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \frac{p}{p + p_{50}} \quad (7.285)$$

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

où la constante p_{50} ayant des unités de pression est donnée par

$$p_{50} \equiv k_B T \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{\beta \varepsilon}, \quad (7.286)$$

soit $k_B T$ fois le volume quantique par particule (ou volume donné par le cube de la longueur d'onde thermique de de Broglie) à la température T fois le facteur de Boltzmann venant de la différence d'énergie entre un oxygène libre et un oxygène lié à la myoglobine.

7.9 Problèmes

Problème 7.1 : Énergie moyenne associée à la rotation des molécules diatomiques

Le mouvement de rotation des molécules est quantifié. Pour une molécule diatomique, les niveaux d'énergie sont de la forme

$$\epsilon(j) = j(j+1)\epsilon_0 \quad (7.287)$$

où j peut prendre n'importe quelle valeur entière positive, y compris zéro, alors que ϵ_0 est une constante. La multiplicité (dégénérescence) de chaque niveau de rotation est

$$g(j) = 2j + 1 \quad (7.288)$$

Nous supposons que les atomes formant la molécule diatomique n'ont ni spin atomique ni spin nucléaire.

A Écrivez l'expression pour la fonction de partition Z pour les niveaux de rotation d'une telle molécule.

B Évaluez Z approximativement lorsque $k_B T \gg \epsilon_0$ en convertissant la somme en intégrale.

C Évaluez Z aussi dans la limite $k_B T \ll \epsilon_0$ en tronquant la somme après le second terme.

D Calculez l'énergie interne et la chaleur spécifique par molécule dans les deux cas limites mentionnés ci-haut. À basse température, ne gardez que les termes d'ordre $e^{-2\beta\epsilon_0}$.

e) Est-ce que la chaleur spécifique satisfait la prédiction de la troisième loi de la thermodynamique pour sa limite à température nulle? (Utilisez la règle de l'Hôpital pour obtenir la limite $\beta \rightarrow \infty$)

E En comparant le résultat haute température (d) avec ce à quoi on s'attendrait classiquement (théorème d'équipartition) s'il y avait trois axes de rotation, montrez qu'il n'y a pas de degré de liberté associé à la rotation autour de l'axe joignant les deux atomes. Il faut que vous sachiez que l'énergie cinétique de rotation d'un corps rigide autour d'un de ses axes de symétrie prend la forme $(1/2)I\omega^2$ où I s'appelle un moment d'inertie et où ω est une fréquence angulaire de rotation (pulsation) jouant le rôle d'une coordonnée généralisée.^a

^a Pour une molécule polyatomique qui ressemble à un corps rigide avec trois axes principaux, on retrouve bien le résultat classique. On peut trouver ce résultat en calculant la fonction de partition à l'aide des niveaux d'énergie obtenus par la solution quantique du problème correspondant. Cette solution apparaît par exemple dans Landau et Lifchitz "Mécanique quantique", section 103. La remarque en bas de page liée à l'équation (103,4) est particulièrement importante dans ce contexte (malgré ce qu'en disent les auteurs) puisque la dégénérescence des niveaux d'énergie est la clé de la solution du problème dans ce cas.

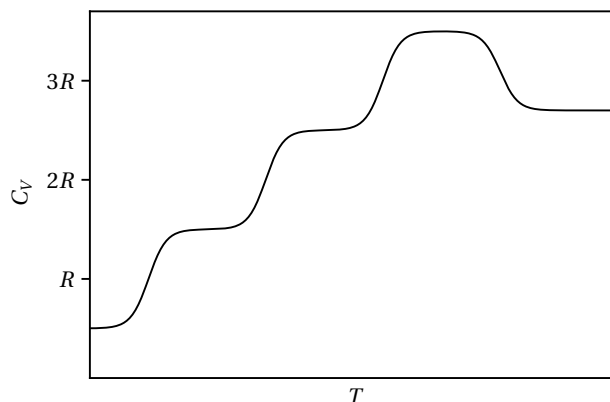


FIGURE 7.9

Représentation très schématique de la chaleur spécifique de molécules diatomiques en fonction de la température.

Problème 7.2 : Chaleur spécifique des molécules diatomiques

Note historique : C'est dès les années 1860 avec Maxwell et Clausius, que la chaleur spécifique des molécules diatomiques est devenue une des pierres d'achoppement de la mécanique statistique. Gibbs dans son fameux livre de 1902 refuse de suggérer que la mécanique statistique est une description valable de la nature parce qu'il ne peut pas expliquer le fait que l'azote ait une chaleur spécifique molaire de $5R/2$ à la température de la pièce. C'est donc un mystère qui a survécu pendant plusieurs décennies et a dû attendre la mécanique quantique pour trouver son explication. Il est remarquable de voir à quel point la nature quantique de la matière se révèle au niveau macroscopique par la mécanique statistique. Vous allez ici résoudre le problème des chaleurs spécifiques des molécules diatomiques.

La chaleur spécifique molaire de molécules diatomiques comme celle du numéro précédent pourrait avoir qualitativement la dépendance en température indiquée à la figure (7.9) :

A Utilisez ce que vous avez appris en cours ainsi que le numéro précédent pour expliquer l'origine des plateaux à $3R/2$, $5R/2$, $7R/2$, et $3R$ ainsi que les raisons pour lesquelles ils prennent les valeurs indiquées. Notez que la séparation des niveaux d'énergie quantiques pour la rotation, ϵ_0 , est plus petite que la séparation des niveaux d'énergie de vibration $\hbar\omega$.

B Pour étudier plus en profondeur le passage entre deux plateaux, voici un tableau de la chaleur spécifique à pression constante (pas à volume constant) en $J/(K \cdot mol)$ pour la molécule de H_2 . Trouvez la température caractéristique $T^* = \hbar\omega/k_B$ correspondant à la fréquence d'oscillation de la molécule de H_2 en faisant un graphique de $\ln(T^2(c_p - 3.5R))$ en fonction de $1/T$.

T	c_p	T	c_p
300	28.849	1000	30.204
400	29.181	1100	30.580
500	29.260	1200	30.991
600	29.327	1300	31.422
700	29.440	1400	31.860
800	29.623	1500	32.296
900	29.880		

C Comme en (b), trouvez la température caractéristique $T^* = \hbar\omega/k_B$ mais cette fois-ci en lisant la forme analytique des données sur les points expérimentaux à l'aide d'un algorithme qui minimise les moindres carrés dans Mathematica (FindFit).

Problème 7.3 : Molécule de myoglobine dans l'ensemble grand canonique

A À l'aide de la grande fonction de partition calculée dans la section (7.6), calculez l'entropie et le nombre moyen de molécules d'oxygène à l'aide de $J = -k_B T \ln \Xi$ et de dérivées partielles du grand potentiel J .

B Montrez que l'entropie obtenue à l'aide de $S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$ est identique à celle trouvée ci-dessus.

C En supposant que la formule que nous avons dérivée pour p_{50} dans l'équation de Hill soit correcte, utilisez le lissage présenté à la figure (7.6) pour en extraire l'énergie de liaison de l'oxygène sur la myoglobine ε . Cette quantité sera négative. Exprimez votre résultat en Kelvin. Souvenez-vous que le lissage sur cette courbe est fait pour des degrés celsius. Des développements de Taylor vous seront utiles. Y a-t-il une des deux contributions à la dépendance en température, soit celle du facteur de Boltzmann et celle du préfacteur, qui explique la majorité de la dépendance en température observée expérimentalement?

7. Applications simples des ensembles canonique et grand canonique

CHAPITRE 8

UN BREF RÉSUMÉ

Dans ce bref résumé du cours, plutôt que de revoir les chapitres un à un, nous essaierons de dégager une autre vue d'ensemble du sujet. Cette vue d'ensemble partira de la thermodynamique pour aller vers la physique statistique, la démarche inverse de celle adoptée en cours. Le début de chaque chapitre dans les notes de cours contient un résumé des objectifs de chaque chapitre et la dernière section de chaque chapitre contient les résultats importants. Nous terminerons ce résumé en reprenant un à un les objectifs du cours en se demandant comment ils ont été atteints.

Remarque 8.1. *Le présent chapitre peut être lu aussi pour préparer l'intra. Les sections faisant appel à des notions vues dans la deuxième moitié du cours sont précédées d'une étoile (*).*

8.1 L'objet de la thermodynamique

Équilibre thermodynamique : Historiquement, c'est l'étude de la chaleur qui a motivé le développement de la thermodynamique et de la physique statistique. Nous devons donc d'abord constater que les systèmes macroscopiques isolés, finissent par atteindre un état stationnaire que l'on nomme état d'équilibre thermodynamique. L'état macroscopique d'une substance peut être caractérisé par des quantités mécaniques comme nombre de particules, champ magnétique, énergie totale... On peut aussi utiliser des variables thermodynamiques comme la température, le potentiel chimique, l'entropie, qui sont des quantités émergentes pour les grands nombres de particules.

Travail et chaleur : On constate que les systèmes macroscopiques qui interagissent l'un avec l'autre peuvent échanger de l'énergie interne sous deux formes. Lorsqu'un seul degré de liberté macroscopique est modifié dans l'interaction, comme par exemple la position d'un piston, ou la valeur d'un champ magnétique, on parle alors de *travail*. Lorsque aucun degré de liberté macroscopique n'est modifié et que l'échange d'énergie se fait sous forme désordonnée, on parle de *chaleur*. Un système macroscopique donné ne contient pas de la chaleur ou du travail... il contient de l'énergie interne, qu'il peut échanger avec d'autres systèmes macroscopiques sous forme de travail ou de chaleur.

Mesures : D'un point de vue macroscopique, les *mesures* qu'on peut faire pour caractériser les propriétés thermodynamiques d'un système sont donc de deux types : a) Les mesures d'équation d'état, que l'on fait principalement par des mesures de travail, comme par exemple

$$pV = \nu RT \quad (8.1)$$

8. Un bref résumé

pour un gaz parfait. (Cette formule est aussi utilisée pour définir la température absolue) b) Les mesures de chaleur spécifique, que l'on fait principalement par des interactions thermiques,

$$C_y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (8.2)$$

Ces mesures sont souvent faites en utilisant une substance de référence dont l'énergie interne a été calibrée en fonction d'un paramètre thermométrique et des autres paramètres habituels. La calibration se fait en utilisant le travail pour obtenir la différence d'énergie interne entre les états macroscopiques de la substance de référence.

8.2 Lois de la thermodynamique

L'existence d'états d'équilibre caractérisés par un petit nombre de paramètres macroscopiques nous amène à formuler la zéroisième loi de la thermodynamique, qui nous dit que si deux systèmes sont en équilibre thermodynamique avec un troisième, ils seront aussi en équilibre entre eux. En d'autres mots, il existe des quantités intensives, comme température, potentiel chimique, pression etc. qui caractérisent l'équilibre thermique. La zéroisième loi en un certain sens nous dit qu'il est possible de construire des thermomètres...

Sous forme concise, la première loi nous dit ensuite qu'il existe une fonction d'état appelée énergie, qui est conservée. La deuxième loi nous dit qu'il existe une fonction d'état appelée entropie qui augmente pour un système isolé. De façon un peu moins succincte et un peu plus spécifique, on peut faire le tableau suivant, qui identifie le comportement de ces deux fonctions dans différents cas (mais supposant $N = \text{cst}$)

	1ère loi	2ième loi
Système isolé, équilibre	$E = \text{cst}$	$S = \text{cst}$
Système isolé, hors équilibre	$E = \text{cst}$	$\Delta S \geq 0$
Systèmes en contact quelconque	$dE = dQ - dW$	$\Delta S = \frac{Q}{T}$ (Réservoir)
Systèmes en contact quasi-statique	$dE = T dS - p dV$	$dS = \frac{dQ}{T}$

Notons que du résultat $\Delta S \geq 0$ pour un système isolé hors d'équilibre, on peut déduire que S est une fonction concave de ses arguments.

Finalement, la troisième loi nous dit que

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, N, V, H, g, \dots) = S_0 \quad (8.3)$$

où le membre de droite est indépendant des paramètres externes (et en général s'annule). Une des conséquences de cette loi est l'inaccessibilité du zéro absolu (l'annulation des chaleurs spécifiques à $T = 0$).

8.3 Conséquences macroscopiques des lois de la thermodynamique*

8.3.1 Machines thermiques

Rappelons le raisonnement de Carnot pour arriver à la deuxième loi de la thermodynamique.

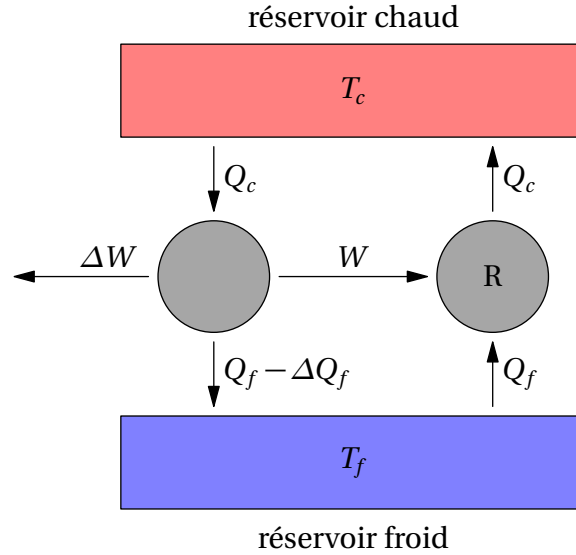


FIGURE 8.1

Schéma pour le raisonnement de Carnot. La machine de gauche est supposée plus efficace que la machine réversible à droite. Si c'était le cas, il serait possible de faire du travail ΔW sans consommer de chaleur du réservoir chaud, ou du réservoir froid (on peut avoir $\Delta Q_f = 0$), ce qui complète la preuve *ad absurdum*.

Tel qu'illustré à la Fig.(8.1), s'il existait une machine plus efficace qu'une machine réversible, alors il deviendrait possible de générer du travail ΔW sans consommer de chaleur du réservoir chaud. En effet, en plus de faire un travail net ΔW , la machine plus efficace pourrait transmettre un travail W à la machine réversible qui l'utiliserait pour repomper Q_c dans le réservoir chaud. Ceci amènerait la possibilité d'un mouvement perpétuel, ce qui apparaissait impossible à Carnot. Il existe donc une efficacité maximale,

$$\eta_{\max} = \frac{W}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \quad (8.4)$$

qui est celle d'une machine réversible qu'on pourrait construire entre les deux réservoirs. Cette efficacité maximale ne dépend que des réservoirs et pas des détails de la façon dont la machine réversible est construite. En effet, une généralisation triviale du raisonnement précédent implique que toutes les machines réversibles doivent avoir la même efficacité si on les fait fonctionner entre les deux mêmes réservoirs. Kelvin utilise ce résultat pour définir une échelle de température absolue en posant

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (8.5)$$

8. Un bref résumé

Pour une machine réversible, on a donc

$$1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \quad (8.6)$$

ou, en restaurant le signe algébrique des chaleurs,

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \quad (8.7)$$

Poursuivons maintenant le raisonnement comme Clausius.¹ On peut mettre une série de réservoirs et de machines réversibles l'une à la suite de l'autre. Dans ce cas,

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q'_c}{T'_c} + \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q'_f}{T'_f} = 0 \quad (8.8)$$

Comme on peut s'arranger pour que les températures soient infinitésimalement proches et comme on peut toujours diviser le parcours en deux sections arbitraires, on a que

$$\int_i^a \frac{dQ}{T} + \int_a^f \frac{dQ}{T} = 0 \quad (8.9)$$

Laissant le parcours varier pour seulement pour une des deux intégrales en gardant les états initiaux et finaux de ce parcours fixes, on en conclut que le résultat de $\int_i^a \frac{dQ}{T}$ ne peut dépendre que du point initial et du point final du parcours. Alternativement, on dit qu'il existe une fonction d'état appelée entropie qu'on peut calculer à l'aide de

$$S_a - S_i = \int_i^a \frac{dQ}{T} \quad (8.10)$$

Comme on voit à partir des équations précédentes, pour une machine réversible, le changement d'entropie total est zéro. Ce n'est pas le cas pour une machine irréversible. En effet, l'efficacité est nécessairement plus petite que dans le cas d'une machine réversible. Donc,

$$1 - \frac{|Q'_f|}{|Q'_c|} < 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (8.11)$$

$$\frac{|Q'_f|}{|Q'_c|} > \frac{T_f}{T_c} \quad (8.12)$$

Se souvenant que $|Q'_c| = -Q'_c$,

$$\frac{Q'_c}{T_c} + \frac{Q'_f}{T_f} > 0 \quad (8.13)$$

et donc pour un processus irréversible, le changement total d'entropie des réservoirs est nécessairement positif, ce qui conclut notre "dérivation" de la deuxième loi de la thermodynamique.

En résumé, la première et la deuxième loi de la thermodynamique peuvent être utilisées pour facilement trouver le rendement maximal de n'importe quelle machine fonctionnant entre deux réservoirs de température, tel qu'illustré à la Fig.(8.2)

1. Il introduit en 1854 la notion de » valeur équivalente d'une transformation (d'un travail en chaleur à T donnée)» comme le rapport Q/T . Tiré de *L'évolution des idées en physique*, cours de Pierre Mathieu, Université Laval.

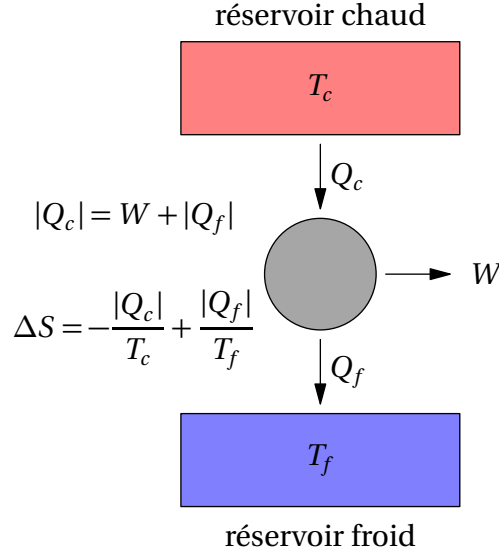


FIGURE 8.2

Représentation schématique du travail et des échanges de chaleur dans une machine thermique (moteur).

8.3.2 Existence des fonctions énergie et entropie pour le gaz parfait

Supposons un thermodynamicien qui étudie expérimentalement les gaz dilués pour lesquels les gaz parfaits sont un bon modèle. Il trouve d'abord son équation d'état,

$$pV = \nu RT \quad (8.14)$$

puis, à l'aide de mesures à pression puis à volume constants il trouve les capacités thermodynamiques suivantes

$$C_p = \frac{5}{2} \nu R \quad (8.15)$$

$$C_V = \frac{3}{2} \nu R \quad (8.16)$$

À partir de ces résultats il peut calculer la différence d'énergie interne et la différence d'entropie entre deux états macroscopiques i et f donnés. Les résultats seront indépendants de l'état intermédiaire A apparaissant dans le chemin choisi pour aller de i à f . Ce chemin est illustré à la Fig.(8.3). On sait qu'on peut utiliser des processus quasi-statiques pour calculer les différences d'énergie et d'entropie puisque ce sont des fonctions d'état. Le calcul confirme que le résultat ne dépend que des propriétés des points i et f .

Calcul de la différence d'énergie Pour un processus quasi-statique on a

$$dE = T dS - p dV \quad (8.17)$$

À partir de ce résultat et des définitions des capacités calorifiques, on peut trouver $E_A - E_i$ et $E_f - E_A$. Sur la première partie du chemin on a,

$$E_A - E_i = \int T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p dT - \int p dV \quad (8.18)$$

8. Un bref résumé

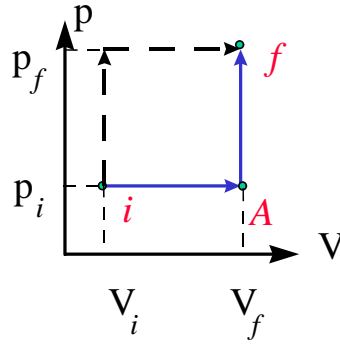


FIGURE 8.3

Deux chemins pour changer l'état d'un gaz parfait. Les différences $E_f - E_i$ et $S_f - S_i$ sont indépendantes du point intermédiaire A .

or,

$$C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = \frac{5}{2} \nu R \quad (8.19)$$

et de plus sur ce bout de chemin la pression est constante et égale à p_i , d'où,

$$\begin{aligned} E_A - E_i &= \int C_p dT - p_i \int dV \\ &= \frac{5}{2} \nu R (T_A - T_i) - p_A (V_A - V_i) \end{aligned} \quad (8.20)$$

alors que sur l'autre partie du chemin, là où il n'y a pas de travail parce que le volume est constant, on a

$$E_f - E_A = \int T \left(\frac{dS}{dT} \right)_V dT \quad (8.21)$$

$$= C_V (T_f - T_A) \quad (8.22)$$

$$= \frac{3}{2} \nu R (T_f - T_A) \quad (8.23)$$

Regroupant le tout,

$$E_f - E_A + E_A - E_i = \frac{5}{2} \nu R (T_A - T_i) - p_A (V_A - V_i) + \frac{3}{2} \nu R (T_f - T_A) \quad (8.24)$$

utilisant l'équation d'état Éq.(8.14), et $p_A = p_i$ on a

$$E_f - E_i = \frac{5}{2} \nu R (T_A - T_i) - \nu R T_A + p_A V_i + \frac{3}{2} \nu R (T_f - T_A) \quad (8.25)$$

$$= -\frac{5}{2} \nu R T_i + p_i V_i + \frac{3}{2} \nu R T_f \quad (8.26)$$

$$= \frac{3}{2} \nu R (T_f - T_i) \quad (8.27)$$

Le dernier résultat est indépendant des propriétés de l'état A .

Calcul de la différence d'entropie De façon abrégée, on a

$$S_f - S_i = \int_i^A \frac{C_p dT}{T} + \int_A^f \frac{C_V dT}{T} \quad (8.28)$$

$$= \frac{5}{2} \nu R \ln \frac{T_A}{T_i} + \frac{3}{2} \nu R \ln \frac{T_f}{T_A} \quad (8.29)$$

$$= \frac{3}{2} \nu R \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{T_A}{T_i} \quad (8.30)$$

Le dernier terme peut se réécrire à l'aide de l'équation d'état. Comme la pression est identique en A et en i , on a que $T_A/T_i = V_A/V_i = V_f/V_i$ d'où

$$S_f - S_i = \frac{3}{2} \nu R \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (8.31)$$

$$= \nu R \ln \left[\left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{3/2} \frac{V_f}{V_i} \right] \quad (8.32)$$

8.4 Potentiels thermodynamiques*

Sachant $S(E, V)$, on peut calculer température, pression, les chaleurs spécifiques etc... puisque

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

$S(E, V)$ contient toute l'information thermodynamique, soit T, p , les chaleurs spécifiques etc.... Comme l'entropie est une fonction concave croissante, on peut trouver à partir de $S(E, V)$, sans perte d'information, $S(T, V)$, $S(E, p)$, $S(T, p)$, au choix. Cependant, si on ne connaît que $S(T, V)$, par exemple, on ne peut retrouver $E(T, V)$ puisque l'équation $dE = T dS$ doit être intégrée à volume constant ce qui implique que la constante d'intégration peut dépendre de V .

Cependant, utilisant le fait que l'entropie est une fonction concave, on peut montrer que l'énergie a des propriétés de convexité données et travailler avec diverses transformées de Legendre de cette fonction. Par exemple, si on veut utiliser V et T comme variables qu'on contrôle de l'extérieur, le potentiel qui contient toute l'information thermodynamique peut être obtenu de l'énergie à partir des deux équations

$$F(T, V) = E - TS \quad (8.33)$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (8.34)$$

L'énergie libre de Helmholtz F a la propriété

$$dF = d(E - TS) = dE - T dS - S dT = -S dT - p dV \quad (8.35)$$

Physiquement, de la même façon que la différence d'énergie interne entre deux états d'équilibre est égale à la chaleur absorbée par le système à volume constant, la différence d'énergie libre F

8. Un bref résumé

représente le travail fait par l'extérieur pour faire passer le système d'un état à l'autre à température constante. De façon analogue, la chaleur absorbée par un système à pression constante pour passer d'un état à l'autre est donnée par la différence d'enthalpie. Dans le cas plus général,

$$dH = d(E + pV) = TdS + Vdp \quad (8.36)$$

Quant au travail fait par l'extérieur à température et pression constante en passant entre deux états d'équilibre, il est donné par la différence d'énergie libre de Gibbs entre les deux états. Dans un cas plus général, (mais sans autre façon de faire un travail que par $-\int p dV$)

$$dG = d(E - TS + pV) = -SdT + Vdp \quad (8.37)$$

De l'existence de ces potentiels thermodynamiques, qui sont des fonctions d'état, on peut trouver plusieurs relations qui découlent de l'égalité des dérivées croisées, comme

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right) \quad (8.38)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (8.39)$$

Nous référons au chapitre cinq pour une liste plus complète.

Exemple 8.1

Comme exemple d'application de ces concepts de thermodynamique, notons que l'équation d'état du gaz parfait,

$$pV = Nk_B T \quad (8.40)$$

et l'égalité des dérivées croisées pour S et E implique que $E(T, V)$ pour un gaz parfait est une fonction seulement de la température.

Exemple 8.2

Pour obtenir la chaleur spécifique à pression constante, on part de

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (8.41)$$

pour obtenir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (8.42)$$

Le résultat recherché s'obtient facilement d'ici à l'aide de

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (8.43)$$

$$= C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (8.44)$$

La dérivée de S (avec sa variable conjuguée T fixe) par rapport à une des variables de l'autre paire de variables conjuguées (p, V) peut être réexprimée à l'aide d'une relation de Maxwell comme d'habitude. Retournant aux bases, $TdS - pdV \rightarrow -SdT - pdV$, nous permet de retrouver la relation de Maxwell associée

à l'énergie libre de Helmholtz, Éq.(5.113)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (8.45)$$

ce qui, substitué plus haut, nous donne la relation

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (8.46)$$

C'est le résultat recherché. Il suffit de connaître l'équation d'état pour calculer les dérivées partielles à droite. Dans les tables, plutôt que $(\partial p / \partial T)_V$ on retrouve plutôt d'habitude les quantités suivantes qui ont une signification physique claire : a) Le coefficient de *dilatation thermique isobare* α

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (8.47)$$

ainsi que b) La *compressibilité isotherme*

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (8.48)$$

On peut réexprimer notre relation entre C_p et C_V en écrivant $(\partial p / \partial T)_V$ à l'aide de ces deux quantités. En effet,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (8.49)$$

implique

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (8.50)$$

(comme nous aurions pu le déduire directement de notre relation générale Éq.(5.24)). Utilisant α et κ_T , la relation entre C_p et C_V s'écrit

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = T V \frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (8.51)$$

C'est la relation dite de Robert Mayer. Nos notions intuitives nous disent que la capacité calorifique à pression constante sera identique à celle à volume constant si le corps ne change pas de volume lorsque la température change. Ceci est bien en accord avec ce que nous dit le numérateur du membre de droite de l'expression ci-dessus.

Exemple 8.3

Pour trouver toute l'information thermodynamique sur un corps, une mesure de $p(V, T)$ et de $C_V(T)$ pour un seul volume suffisent pour obtenir $F(T, V)$ et donc toute l'information thermodynamique.

Exemple 8.4

Dans le processus d'étranglement Joule-Thomson, l'enthalpie est constante. De là on trouve

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] \quad (8.52)$$

8.5 Intermède probabiliste

Comme prélude à la physique statistique, nous devons discuter brièvement de la théorie des probabilités et des statistiques.

8.5.1 Notions élémentaires

La notion intuitive de probabilité nous dit que dans l'ensemble des événements possibles, la probabilité d'un événement correspond à la fraction de fois que l'événement en question apparaît. Ainsi, si on numérote les événements de 1 à N , on a la condition de normalisation

$$\sum_{i=1}^N P_i = 1 \quad (8.53)$$

Si à chaque événement est associé un nombre u_i , la valeur moyenne et la variance sont définis par

$$\langle u \rangle = \sum_{i=1}^N u_i P_i \quad (8.54)$$

$$\sigma^2 = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 = \sum_{i=1}^N u_i^2 P_i - \left(\sum_{i=1}^N u_i P_i \right)^2 \quad (8.55)$$

$$= \langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle \quad (8.56)$$

L'écart-type σ est une mesure de la largeur de la distribution de probabilité.

Lorsque deux événements sont statistiquement indépendants, la probabilité d'obtenir les deux événements (ET) est le produit des probabilités. De même lorsque deux événements sont différents, (complémentaires) la probabilité d'obtenir l'un ou l'autre (OU) est la somme des probabilités pour chaque événement séparément.

8.5.2 Analyse combinatoire

Notre résultat le plus important pour l'analyse combinatoire est que le nombre de façons de choisir n objets parmi N , lorsqu'on ne se préoccupe pas de l'ordre dans lequel le choix est fait, est donné par

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (8.57)$$

Ce résultat se généralise facilement au cas où on divise les N objets en groupes de n_1, n_2, \dots, n_n :

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_n!(N-n_1-n_2-\dots-n_n)!} \quad (8.58)$$

Lorsqu'on manipule les factorielles pour des nombres grands, la formule de Stirling est d'un grand secours.

$$\ln N! \sim N \ln N - N \quad (8.59)$$

8.5.3 Exemples simples de distributions de probabilité

Notre premier exemple est celui de la marche aléatoire. Si la probabilité de faire un pas à droite est p et la probabilité de faire un pas à gauche est q , alors la probabilité de faire un pas à droite, puis un pas à gauche, est donnée par pq , comme on peut facilement le déduire à partir des lois pour ET ci-dessus. La probabilité d'en faire un à droite et un à gauche, sans égard à l'ordre dans lequel les pas sont faits, est donnée par $2pq$, comme on le voit en utilisant la règle du OU . Ces considérations se généralisent facilement au cas d'une marche aléatoire de N pas. La probabilité que n pas aient été à droite dans une telle marche est donnée par la distribution binomiale

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (8.60)$$

Cette distribution est normalisée comme on peut le voir en utilisant le théorème du binôme.

$$\sum_{n=0}^N W_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1 \quad (8.61)$$

La moyenne de n et l'écart type se déduisent facilement en utilisant un petit truc qui revient constamment, en particulier dans les calculs dans l'ensemble canonique.

$$\sum_{n=0}^N n W_N(n) = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N W_N(n) = N p (p+q)^{N-1} = N p \quad (8.62)$$

$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = N p q \quad (8.63)$$

Dans la limite $N \rightarrow \infty$, la binomiale prend la forme approchée d'une gaussienne. Le théorème de la limite centrale nous dit qu'en fait on obtient la distribution gaussienne sous des conditions très générales. Lorsqu'une variable aléatoire X est la somme de N variables aléatoires statistiquement indépendantes de moyenne $\langle x \rangle$ et de variance $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, alors la probabilité que X soit contenu dans l'intervalle $[X, X + dX]$ si $N \rightarrow \infty$ est donnée par

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(X-\mu)^2}{\sigma^2}\right) \quad (8.64)$$

8. Un bref résumé

avec

$$\mu = \langle X \rangle = N \langle x \rangle \quad (8.65)$$

$$\sigma^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = N (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \quad (8.66)$$

Les deux derniers résultats sont valables même lorsque la limite gaussienne n'est pas atteinte. Ils ne sont des conséquences que de l'indépendance statistique.

8.6 Physique statistique

8.6.1 Préambule : États microscopiques et macroscopiques

On doit d'abord distinguer les états macroscopiques et les états microscopiques de la matière.

Un état microscopique est spécifié en mécanique classique en donnant l'ensemble des coordonnées et des moments conjugués de chacune des particules. Autrement dit, il faut donner les coordonnées d'un point dans l'espace des phases. Pour N particules en trois dimensions, l'espace des phases a $6N$ coordonnées. En mécanique quantique, un état microscopique est spécifié par les nombres quantiques qui caractérisent un état stationnaire de l'équation de Schrödinger. Le principe d'incertitude de Heisenberg nous amène à établir la correspondance entre la description classique et la description quantique en divisant l'espace de phase classique en sous-volumes de dimension h^{3N} .

Un état macroscopique est spécifié par la valeur des quantités conservées et des champs extérieurs, soit par exemple, E, N, P, L, V, g, H . Ainsi, plusieurs états microscopiques correspondent en général au même état macroscopique.

8.6.2 Ensemble microcanonique et équilibre thermodynamique

Dans l'ensemble microcanonique, on considère des systèmes isolés du reste de l'univers et qui ont été laissés suffisamment longtemps à eux-mêmes pour avoir atteint l'équilibre thermodynamique. Dans cet ensemble, l'énergie de chacun des systèmes de l'ensemble est égale à $E^{(0)}$ avec une incertitude $\delta E^{(0)}$.

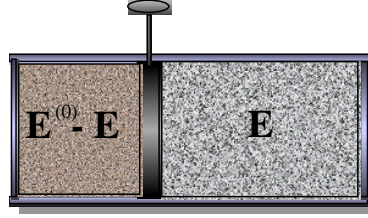


FIGURE 8.4
Équilibre thermique dans l'ensemble microcanonique.

8.6.3 Postulat de base

Le postulat de base de la physique statistique nous dit que tous les états microscopiques qui correspondent au même état macroscopique dans l'ensemble microcanonique ont la même probabilité à priori. Ainsi, si Ω_{tot} est le nombre total d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné, alors la probabilité que le système soit dans un état microscopique donné est $1/\Omega_{tot}$.

Comme d'habitude en probabilité, on utilise notre postulat de base sur les probabilités à priori pour en déduire la probabilité pour des situations plus complexes. Par exemple, on peut utiliser notre postulat de base pour trouver la probabilité que la partie droite du système illustré à la Fig.(8.4) ait une énergie totale E , étant donné que l'énergie du système au complet est égale à $E^{(0)}$.

$$P(E) = \frac{\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)}{\Omega_{tot}} \quad (8.67)$$

Dans cette expression, $\Omega(E)$ est le nombre d'états microscopiques correspondant à l'état macroscopique où la partie droite du système a une énergie totale E . De même, $\Omega'(E^{(0)} - E)$ est le nombre d'états microscopiques correspondant au cas où la partie gauche du système a une énergie totale $E^{(0)} - E$. Notons en passant que même si ce n'est pas spécifié ici, Ω est une fonction de toutes les variables macroscopiques $E, N, P, L, V, g, H \dots$ C'est une quantité qui peut être calculée uniquement à partir des lois de la mécanique (classique ou quantique).

Le nombre d'états microscopiques correspondant à une énergie donnée $E \pm \delta E$ croît très rapidement en fonction de l'énergie. Des considérations spécifiques sur le cas du gaz parfait (ou des considérations très générales basées sur la division du système en f parties statistiquement indépendantes) nous amènent à la conclusion que pour un système macroscopique,

$$\Omega(E) \propto \left(\frac{E}{f}\right)^f \quad (8.68)$$

La quantité $\ln \Omega(E) \approx f \ln(E/f)$ est extensive (proportionnelle au nombre de degrés de liberté f) et joue donc un rôle fondamental en physique statistique.

Revenant à notre calcul de probabilités, nous pouvons comprendre intuitivement que $P(E)$ est une fonction de l'énergie qui est très piquée puisque $\Omega(E)$ croît rapidement avec E alors que $\Omega'(E^{(0)} - E)$ décroît rapidement. La valeur la plus probable de E est facilement obtenue en maximisant $P(E)$. On trouve l'énergie la plus probable en résolvant l'équation

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \quad (8.69)$$

8. Un bref résumé

Si on considère le cas général où la paroi entre les systèmes peut changer de position et laisser passer les particules, on doit rajouter à la condition ci-dessus les deux suivantes

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial V'} \quad (8.70)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'}. \quad (8.71)$$

Les trois dérivées ci-dessus sont des quantités intensives. En effet, si on double la taille du système, $\ln \Omega$ double et les quantités E , V , et N doublent aussi. On leur associe les trois quantités thermodynamiques suivantes : (Notez qu'on définit la constante de Boltzmann k_B de telle sorte qu'on retrouve les définitions historiques de la température. En principe, la définition de cette constante ne serait pas nécessaire.)

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad (8.72)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{p}{k_B T} \quad (8.73)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (8.74)$$

L'état le plus probable est donc celui où les températures absolues T et T' , les pressions p et p' ainsi que les potentiels chimiques μ et μ' sont les mêmes pour chacun des sous-systèmes. Le théorème de la limite centrale nous dit que la distribution de probabilité pour les variables E, N, V sera une gaussienne. La valeur la plus probable est donc la même que la valeur moyenne. Cette quantité s'appelle aussi la valeur à l'équilibre thermique.

Pour justifier $(\partial \ln \Omega / \partial V)_{E,N} = p / k_B T$ ci-dessus, notez que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E,N} \left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_{\Omega,N} \left(\frac{\partial E}{\partial \ln \Omega} \right)_{V,N} = -1 \quad (8.75)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E,N} \left(-\frac{1}{p} \right) (k_B T)_{V,N} = -1 \quad (8.76)$$

où nous avons utilisé, en plus de la relation pour la température,

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\Omega,N} = p, \quad (8.77)$$

une relation qui n'est valable que parce que la probabilité des états ne change pas lorsque Ω est gardé constant dans l'ensemble canonique. Dans ce cas, la dérivée d'une valeur moyenne est égale à la valeur moyenne de la dérivée. Un raisonnement analogue s'applique pour relier $\partial \ln \Omega / \partial N$ au potentiel chimique.

8.6.4 Changements quasi-statiques et connexion avec la thermodynamique

Dans le cas général où les contraintes x_α et l'énergie totale changent, on prouve que le changement correspondant du nombre d'états accessibles est donné par

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \sum_\alpha \left(-\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x_\alpha} \right) dx_\alpha \quad (8.78)$$

ce qui se réécrit

$$dE = \frac{\partial E}{\partial \ln \Omega} d \ln \Omega + \sum_\alpha \frac{\partial E}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \quad (8.79)$$

On peut faire la connexion avec la thermodynamique à partir de cette équation. En effet, dans le cas où seulement le volume varie, on a

$$dE = T dS - p dV \quad (8.80)$$

ce qui nous amène au résultat de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega \quad (8.81)$$

si on utilise notre définition précédente de la température absolue

$$T = \frac{\partial E}{k_B \partial \ln \Omega} \quad (8.82)$$

8.6.5 Calcul des fluctuations

Évidemment, la mécanique statistique nous donne plus que les valeurs moyennes (qui sont obtenues des mesures thermodynamiques) elle nous donne toute la distribution de probabilité. Pour un système macroscopique, les fluctuations des variables E, N, V etc... sont données par une gaussienne. Pour être plus spécifique, partons de notre résultat précédent pour la distribution de probabilité de l'énergie d'un sous-système dans l'ensemble microcanonique Éq.(8.67)

$$P(E) = \frac{\Omega(E) \Omega'(E^0 - E)}{\Omega_{tot}} = \frac{1}{\Omega_{tot}} \exp \left[\frac{S(E)}{k_B} + \frac{S'(E^0 - E)}{k_B} \right]. \quad (8.83)$$

Cette dernière forme était la préférée d'Einstein qui aimait bien l'utiliser pour déduire des propriétés statistiques à partir de mesures thermodynamiques de l'entropie. Nous nous attendons à ce que la probabilité devienne rapidement négligeable si E dévie appréciablement de sa valeur maximale. Néanmoins, ce n'est pas une bonne idée de développer $\Omega(E)$ autour de la valeur \tilde{E} où P est maximale puisque $(\tilde{E} + \delta E)^f \sim \tilde{E}^f \left(1 + f \frac{\delta E}{\tilde{E}} + \dots \right)$ converge peu rapidement, f étant un nombre très grand qui rend le paramètre de développement $f \frac{\delta E}{\tilde{E}}$ inutilisable. Par contre, le logarithme a une meilleure série de Taylor puisque

$$\ln(\tilde{E} + \delta E)^f = f \ln(\tilde{E} + \delta E) = f \left(\ln \tilde{E} + \ln \left(1 + \frac{\delta E}{\tilde{E}} \right) \right) \quad (8.84)$$

$$\sim f \left(\ln \tilde{E} + \left(1 + \frac{\delta E}{\tilde{E}} + \dots \right) \right). \quad (8.85)$$

8. Un bref résumé

Il est donc préférable de développer l'entropie dans l'expression pour la probabilité. On obtient

$$P(E) \propto \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} - \frac{\partial S'}{\partial E'} \right) \delta E + \frac{1}{2k_B} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} + \frac{\partial^2 S'}{\partial E'^2} \right) \delta E^2 + \dots \right] \quad (8.86)$$

Comme les températures sont égales à l'équilibre, le terme linéaire disparaît et il ne reste que

$$P(E) \propto \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{\delta E^2}{\sigma^2} \right). \quad (8.87)$$

L'analyse dimensionnelle révèle que $\partial^2 S / \partial E^2 \propto f^{-1}$. Donc, dans le cas particulier où le sous-système prime est énorme par rapport à l'autre, on a $\partial^2 S' / \partial E'^2 \ll \partial^2 S / \partial E^2$, ce qui nous permet de réécrire, en utilisant la définition de la température et de la capacité calorifique,

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{k_B}{\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}} = -\frac{k_B}{\frac{\partial T^{-1}}{\partial E}} = k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T} = k_B T^2 C_V. \quad (8.88)$$

Comme le théorème de la limite centrale le suggère, σ^2 est proportionnel au nombre de sous-systèmes indépendants f . Le dernier résultat est dû à Einstein. On peut aussi facilement l'obtenir à l'aide des méthodes de l'ensemble canonique.

8.6.6 Calculs à partir de modèles microscopiques dans l'ensemble microcanonique

Étant donné un modèle microscopique, dans l'ensemble microcanonique les calculs se font simplement en calculant le nombre d'états accessibles Ω . De là on obtient l'entropie et on en déduit le reste des variables thermodynamiques à partir de dérivées partielles. Rappelons deux exemples, celui du gaz parfait et celui du système des spins indépendants.

Gaz parfaits

Le nombre total d'états ayant une énergie plus petite que E est donné par

$$\Phi(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \int dp_1 dp_2 \dots dp_N \quad (8.89)$$

où l'intégrale sur les coordonnées spatiales doit être faite à l'intérieur du volume V et l'intégrale sur les moments linéaires est contrainte par la relation

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq E \quad (8.90)$$

Comme le volume d'une sphère de dimension $3N$ est proportionnelle à son rayon à la puissance $3N$, on peut déduire que l'intégrale sur les quantités de mouvement sera proportionnelle à $(\sqrt{2mE})^{3N}$. Donc,

$$\Phi(E) \propto V^N E^{3N/2} \quad (8.91)$$

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left(\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \delta E \right) \propto k_B \ln \left(V^N E^{3N/2} \frac{\delta E}{E} \right) \quad (8.92)$$

$$\propto N k_B \left[\ln(V E^{3/2}) + \ln \left(\frac{\delta E}{E} \right) \right] \sim N k_B \ln(V E^{3/2}). \quad (8.93)$$

La dernière approximation faite consiste à négliger $\ln \delta E / E$ devant $N \ln E$ (puisque $\ln 10^{23} \sim 53 \ll 10^{23}$). Ce calcul simple nous permet de retrouver des résultats que nous avons supposés obtenus expérimentalement en thermodynamique. Tout d'abord pour l'énergie

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E} \quad (8.94)$$

ou

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (8.95)$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} \nu R \quad (8.96)$$

où ν est le nombre de moles. De même, l'équation d'état est

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V} = \nu \frac{R}{V} \quad (8.97)$$

Finalement, utilisant la relation entre énergie et température, la différence d'entropie entre deux états macroscopiques s'écrit,

$$S(T_f, V_f) - S(T_i, V_i) = \nu R \ln \left(\frac{T_f^{3/2} V_f}{T_i^{3/2} V_i} \right). \quad (8.98)$$

Système de spins 1/2

Soit N spins 1/2 dans un champ magnétique H . Le moment magnétique de chaque spin est μ (ne pas confondre avec le potentiel chimique). L'énergie totale est donc

$$E = -(n_\uparrow - n_\downarrow) \mu H \quad (8.99)$$

où

$$N = n_\uparrow + n_\downarrow \quad (8.100)$$

Comme d'habitude, on cherche le nombre d'états accessibles

$$\Omega = \frac{N!}{n_\uparrow! n_\downarrow!} \delta n_\uparrow \quad (8.101)$$

où δn_\uparrow s'obtient facilement à partir de l'incertitude sur l'énergie. De là on peut faire tous les calculs thermodynamiques en utilisant la formule de Stirling pour les factorielles et en utilisant

$$n_\downarrow = \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H} \right) \quad (8.102)$$

$$n_\uparrow = \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H} \right). \quad (8.103)$$

En effet, on trouve alors facilement, en négligeant encore $\ln \delta n_\uparrow$ devant $N \ln n_\uparrow$

$$\ln \Omega(E) = N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H} \right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H} \right)$$

8. Un bref résumé

$$-\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H}\right) \ln\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H}\right). \quad (8.104)$$

Comme avant, les dérivées font le reste du travail

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = k_B \frac{1}{2\mu H} \ln\left(\frac{N\mu H - E}{N\mu H + E}\right).$$

On retrouve l'équation d'état en inversant cette formule pour trouver $E(T)$. En effet,

$$m = \frac{(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})}{N} \mu = -\frac{E}{NH} = \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (8.105)$$

8.6.7 Ensemble canonique*

Retournons à notre ensemble microcanonique divisé en deux parties. Dans le cas où un des deux sous-systèmes, disons le sous-système prime, est un réservoir, la distribution de probabilité pour le plus petit des deux systèmes se trouve facilement par une série de Taylor

$$P(E) = \frac{\Omega(E) \Omega'(E^0 - E)}{\Omega_{tot}} = \frac{\Omega(E) \exp\left(\ln \Omega'(E^0) - \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} E\right)}{\Omega_{tot}} \quad (8.106)$$

$$= C \Omega(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (8.107)$$

où C est une constante de normalisation. La probabilité d'obtenir un état microscopique donné se déduit du cas $\Omega(E) = 1$. C'est la distribution canonique

$$P(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (8.108)$$

où $\beta = 1/(k_B T)$ et

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (8.109)$$

la somme étant sur les états microscopiques r . Le calcul de la fonction de partition Z nous permet d'obtenir facilement différentes valeurs moyennes à partir de dérivées (comme dans le cas de la théorie des probabilités)

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_r E_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = \langle E \rangle \quad (8.110)$$

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C_V. \quad (8.111)$$

Ce dernier résultat est le résultat d'Einstein, obtenu précédemment dans l'ensemble microcanonique.

Remarque 8.2. *La distribution des fluctuations d'énergie autour du maximum demeure décrite par une gaussienne.*

La pression s'obtient de

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \sum_r \left(-\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (8.112)$$

La fonction de partition a la propriété intéressante que pour N systèmes indépendants,

$$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_N \quad (8.113)$$

où Z_i est la fonction de partition de chacun des sous-systèmes.

Connexion avec la thermodynamique

À partir de ces derniers résultats, on trouve facilement la relation entre Z et les potentiels thermodynamiques. Plus formellement, cette relation se trouve en écrivant

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (8.114)$$

$$= \sum_E e^{-\beta E + \ln \Omega(E)} \quad (8.115)$$

qu'on évalue en développant l'argument de l'exponentielle autour du maximum (approximation du col). En utilisant le fait E et $\ln \Omega(E)$ sont tous les deux proportionnels au nombre de particules, on peut voir que $\ln Z$ est à une très bonne précision égal à la valeur de l'argument de l'exponentielle au maximum

$$\ln Z = \ln \Omega(\tilde{E}) - \beta \tilde{E} \quad (8.116)$$

d'où

$$-k_B T \ln Z = E - (k_B \ln \Omega) T = E - TS = F. \quad (8.117)$$

Applications

Nous passerons très rapidement sur les applications qui devraient être encore fraîches à votre mémoire. Le calcul pour le gaz parfait se fait maintenant simplement

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \int dp_1 dp_2 \dots dp_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \quad (8.118)$$

$$= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N} \quad (8.119)$$

$$= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\sqrt{2\pi m k_B T} \right)^{3N}. \quad (8.120)$$

Notons que dans ces expressions, le $N!$ vient de l'indistinguabilité des particules. De cette expression pour Z , de simples dérivées nous permettent facilement de retrouver tous les résultats pour les gaz parfaits, ainsi qu'une formule, dite de Sackur-Tetrode, pour l'entropie qui ne fait pas intervenir de constante arbitraire et ne mène pas au paradoxe de Gibbs (parce qu'on tient compte correctement du $N!$ ²).

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial (k_B T \ln Z)}{\partial T} \right)_V \quad (8.121)$$

2. Il n'est pas nécessaire d'introduire ce $N!$ lorsque le calcul est fait quantiquement.

8. Un bref résumé

$$= N k_B \ln \left[(2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{N h^3} \right] + \frac{5}{2} N k_B. \quad (8.122)$$

Il est aussi facile de déduire, dans le cas classique, que chaque variable (coordonnée ou moment conjugué) qui apparaît de façon quadratique dans l'expression pour l'énergie donne une contribution de $\frac{1}{2} k_B T$ à l'énergie moyenne. Ce résultat s'applique tout de suite au mouvement Brownien. Il permet aussi de retrouver la loi de Dulong et Petit pour la chaleur spécifique molaire des solides isolants $c_V = 3R$. En effet, les atomes oscillent autour de leur position d'équilibre. Le théorème d'équipartition donne $k_B T$ par oscillateur harmonique et il y a $3N$ oscillateurs dans un solide de N atomes.

La loi de Dulong et Petit ne fonctionne plus à basse température. En calculant la fonction de partition pour un oscillateur harmonique quantique, on trouve facilement la chaleur spécifique pour un solide formé de $3N$ oscillateurs de fréquence égale. C'est le modèle d'Einstein. Celui-ci satisfait bien la troisième loi de la thermodynamique, contrairement à Dulong et Petit.

Finalement, une autre application simple de la fonction de partition est le paramagnétisme. Nous avons fait le cas plus général, mais dans le cas d'un système de N spins $1/2$ indépendants par exemple, on calcule facilement

$$Z = (e^{-\beta\mu H} + e^{\beta\mu H})^N \quad (8.123)$$

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\mu H \frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{-\beta\mu H} + e^{\beta\mu H}} = -N\mu H \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (8.124)$$

comme nous avons trouvé ci-dessus de façon beaucoup plus compliquée dans l'ensemble micro-canonique.

8.6.8 Ensemble grand canonique*

Lorsque j'ai un système en contact avec un réservoir de chaleur et de particules, la probabilité d'avoir une énergie E et un nombre de particules N est donné par

$$P(E, N) = \frac{\Omega(E, N) \Omega'(E^{(0)} - E, N^{(0)} - N)}{\sum_{E'', \tilde{N}} \Omega(E'', N'') \Omega'(E^{(0)} - E'', N^{(0)} - N'')}. \quad (8.125)$$

En utilisant le fait qu'on a un réservoir, on peut développer

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E, N^{(0)} - N) \sim \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial E^{(0)}} \right)_{N^{(0)}} E - \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial N^{(0)}} \right)_{E^{(0)}} N \quad (8.126)$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur pour les mêmes raisons que pour l'ensemble canonique. Sachant que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial E^{(0)}} \right)_{N^{(0)}} = \frac{1}{k_B T} \quad (8.127)$$

et que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)})}{\partial N^{(0)}} \right)_{E^{(0)}} = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (8.128)$$

nous arrivons, comme auparavant, au résultat

$$P(E, N) = \frac{\Omega(E, N) e^{-\beta(E - \mu N)}}{\sum_{E'', N''} \Omega(E'', N'') e^{-\beta(E'' - \mu N'')}}. \quad (8.129)$$

Comme tous les états microscopiques ayant la même énergie et le même nombre de particules sont équiprobables, nous avons que pour un état microscopique r donné,

$$P(E_r, N_r) = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\sum_{E_r'', N_r''} e^{-\beta(E_r'' - \mu N_r'')}}. \quad (8.130)$$

Ceci est la probabilité de distribution grand canonique.

Par analogie au cas canonique, on définit la grande fonction de partition par

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{E_r, N_r} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

Pour trouver la relation entre la grande fonction de partition et la fonction de partition grand canonique, il suffit de réécrire la somme sur les états microscopiques r d'énergies E_r en regroupant tous les états microscopiques r' ayant le même nombre de particules et des énergies $E_{r'}(N)$, puis de sommer sur tous les nombres de particules possibles

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{E_r, N_r} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_N \sum_{E_{r'}(N)} e^{-\beta(E_{r'}(N) - \mu N)} \quad (8.131)$$

$$= \sum_{E_{r'}(N)} e^{-\beta E_{r'}(N)} e^{\beta \mu N} = \sum_N Z(T, N) e^{\beta \mu N}. \quad (8.132)$$

Partant donc de

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N} \quad (8.133)$$

on réécrit ce résultat à l'aide de la définition de l'énergie libre trouvée ci-dessus $-\beta F(T, V, N) = \ln Z(T, V, N)$,

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N e^{-\beta F(T, V, N)} e^{\beta \mu N} \quad (8.134)$$

qu'on évalue comme ci-dessus à l'aide de l'approximation du col, sachant que la distribution de probabilité pour N est très piquée

$$\ln \Xi(T, V, \mu) \simeq -\beta F(T, V, \tilde{N}) + \beta \mu \tilde{N} \quad (8.135)$$

où \tilde{N} est la valeur de N qui maximise $-\beta F(T, V, N) + \beta \mu N$, soit

$$\left(\frac{\partial (-\beta F(T, V, \tilde{N}) + \beta \mu \tilde{N})}{\partial \tilde{N}} \right)_{T, V} = 0 \quad (8.136)$$

ce qui donne

$$\left(\frac{\partial F(T, V, \tilde{N})}{\partial \tilde{N}} \right)_{T, V} = \mu \quad (8.137)$$

8. Un bref résumé

Ce dernier résultat permet d'exprimer \tilde{N} en fonction de T, V, μ . Combinant ceci avec la relation entre la grande fonction de partition et la fonction de partition trouvée ci-dessus Éq. (6.96) qui se réécrit

$$-k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = F(T, V, \tilde{N}) - \mu \tilde{N} \quad (8.138)$$

on reconnaît la transformation de Legendre ayant mené au grand potentiel $J(T, \mu, V)$ à l'Éq.(5.346) du chapitre précédent. Le résultat

$$dJ = d(F - \mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (8.139)$$

nous permet donc de lire comment obtenir S, p, N à partir de dérivées de $-k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$.

On a donné comme exemple de calcul, l'adsorption de l'oxygène sur la myoglobine.

8.7 Les objectifs du cours et comment ils ont été atteints

Rappelons d'abord les deux objectifs généraux :

- Faire acquérir les notions fondamentales de probabilité et de statistique.
- Faire apprendre les notions de base de la physique statistique et de la thermodynamique.

Les notions de statistiques et de probabilité que vous avez acquises ont été, je l'espère, utiles aussi à la compréhension du cours de mécanique quantique et dans le laboratoire. La théorie des probabilités est un vaste domaine dont nous n'avons en fait effleuré qu'une petite partie, celle qui est utile à la physique statistique. Il est clair cependant que la physique statistique est un domaine où les statistiques s'appliquent à merveille puisque les nombres de particules impliquées sont énormes. La théorie des probabilités nous a aidé non seulement comme outil de calcul, mais comme cadre conceptuel pour comprendre les bases de la physique statistique en général et de la thermodynamique en particulier.

Les objectifs spécifiques quant à eux étaient les suivants. À la fin du cours, l'étudiant devra être capable de :

- Énumérer les variables thermodynamiques;

Vous connaissez maintenant bien la température, la pression, l'énergie interne, l'entropie, le volume, le potentiel chimique, l'aimantation ainsi que des potentiels thermodynamiques comme les énergies libres de Gibbs et Helmholtz ainsi que l'enthalpie.

- Expliquer les notions d'équilibre, de température, de probabilité, de distribution et d'entropie;

Nous avons été appelés à discuter des notions d'équilibre thermodynamique en termes statistiques. Maximiser le nombre d'états accessibles et donc la probabilité, correspond à l'égalité des températures. L'importance du nombre d'états accessibles et le rôle prépondérant joué par cette quantité nous a amenés à définir l'entropie.

8.7. Les objectifs du cours et comment ils ont été atteints

- Expliquer les transformations des gaz parfaits;

Vous avez vu les gaz parfaits *ad nauseam*. Vous pouvez calculer comment l'entropie, l'énergie interne ou n'importe quelle quantité thermodynamique change dans une transformation thermodynamique comme une compression adiabatique, ou isotherme, ou quelconque.

- Différencier les états macroscopique et microscopique;

Cette différence entre état macroscopique et état microscopique, introduite par Boltzmann, est à la base de toute la description statistique des systèmes macroscopiques. C'est cette distinction qui permet d'introduire la notion d'entropie d'un état macroscopique, et donc d'un système à plusieurs particules.

- Utiliser les principes de la thermodynamique pour résoudre des problèmes reliés aux propriétés thermiques de substances à l'équilibre, tel la chaleur spécifique etc...

Vous connaissez maintenant toutes les notions importantes de la thermodynamique. Sachant les chaleurs spécifiques, vous pouvez prédire les changements de température lorsque des systèmes sont mis en contact. Vous pouvez prédire l'efficacité maximale d'une machine thermique quelconque. Vous pouvez relier chaleur spécifique à volume et à pression constante à des quantités obtenues de l'équation d'état, comme le coefficient de dilatation thermique et la compressibilité.

- Calculer la fonction de partition dans quelques cas simples comme les gaz parfaits classiques, les systèmes de spin.

Vous avez vus dans le dernier chapitre et dans le dernier devoir, plusieurs exemples de calculs de la fonction de partition. Vous savez qu'elle décrit les systèmes en contact avec un réservoir de chaleur. Les exemples traités en classe, comme les gaz parfaits classiques et le paramagnétisme, montrent éloquemment que le calcul de la fonction de partition est la façon la plus commode d'obtenir des prédictions thermodynamiques pour les systèmes macroscopiques. La grande fonction de partition, où le nombre de particules peut fluctuer, est encore plus commode mais ne sera vue en détail qu'à la prochaine session.

- Obtenir de la fonction de partition des quantités thermodynamiques observables, comme la chaleur spécifique, etc...

Comme vous savez relier la fonction de partition à l'énergie libre de Helmholtz, vous savez aussi calculer toutes les quantités thermodynamiques. La chaleur spécifique n'est qu'un exemple. En fait, comme vous connaissez la distribution canonique et la distribution grand canonique, vous savez aussi calculer les fluctuations. Vous pouvez même relier la chaleur spécifique aux fluctuations d'énergie.

- Mettre en pratique les notions de physique statistique à l'étude de systèmes en contact thermique;

Vous connaissez plusieurs applications de la physique statistique. Nous avons déjà parlé des pompes thermiques, mais vous vous rendez compte qu'elle sert de base à la physique du solide, l'astrophysique, la cosmologie. Nous avons par exemple fait un problème sur la radiation fossile! Une grande partie des cours de troisième année sera basée sur la physique statistique. Mais nous n'avons pas besoin d'attendre. Vous savez déjà faire des calculs.

- Expliquer les aspects historiques du développement de la thermodynamique.

8. Un bref résumé

Nous avons fait quelques remarques historiques sur le développement de la thermodynamique et de la physique statistique, qui sont vraiment ce qu'on pourrait appeler des piliers de la physique. Ces piliers sont tellement solides que la mécanique quantique n'est venue que confirmer la validité de la description statistique et résoudre des paradoxes qui ne pouvaient pas s'expliquer dans le cadre de l'approche purement classique. La compréhension de la nature de la chaleur, et l'épisode du calorique sont un exemple de «révolution scientifique» comme le décrit Kuhn.³ Vous avez sans doute oublié les dates, mais quelques épisodes de cette histoire vous ont peut-être enseigné l'atmosphère dans laquelle se développent les grandes idées scientifiques.

3. Thomas S. Kuhn, *La structure des révolutions scientifiques*, Flammarion, 1983.